

Г. А. КУДИНЦЕВА
А. И. МЕЛЬНИКОВ
А. В. МОРОЗОВ
Б. П. НИКОНОВ

ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫЕ КАТОДЫ



Г. А. КУДИНЦЕВА, А. И. МЕЛЬНИКОВ,
А. В. МОРОЗОВ, Б. П. НИКОНОВ

ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫЕ КАТОДЫ

Под общей редакцией чл.-корр. АН СССР
Н. Д. ДЕВЯТКОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭНЕРГИЯ»

МОСКВА 1966 ЛЕНИНГРАД

В книге описываются технология изготовления и основные физические, технологические и эксплуатационные характеристики различных типов термоэлектронных катодов для вакуумных приборов, а именно: оксидных катодов, высокотемпературных катодов на основе оксидов редких земель и окиси тория, различных видов прессованных, пропитанных и камерных металлопористых катодов, металлокерамических и борндных катодов и подогревателей к ним.

Основное внимание уделено рациональному выбору катодов, их конструкций, материалов, способов обработки.

Книга может быть полезна для студентов, изучающих электронную технику, а также для инженеров и техников, занимающихся конструированием электровакуумных приборов и технологией изготовления катодов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термоэлектронные катоды широко применяются как источники электронов в разнообразных типах электронных приборов (приемно-усилительных лампах, СВЧ приборах, газоразрядных лампах и т. д.). Бурное развитие электронной техники способствовало созданию новых и совершенствованию уже известных типов катодов. Но все же, несмотря на значительное разнообразие типов термоэлектронных катодов, лишь немногие из них нашли практическое применение.

До настоящего времени, несмотря на большое количество работ по термоэлектронным катодам в литературе и работ, изданных в виде сборников статей («Оксидный катод», Изд-во иностранной литературы; «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат), а также книги Германа и Вагенера «Оксидный катод», перевод которой вышел в 1949 г. под редакцией Б. М. Царева, систематизированный материал по основным типам катодов отсутствовал. Настоящая книга является первой попыткой устранить этот пробел.

В книге рассмотрены основные типы катодов, нашедших себе достаточно широкое применение в электровакуумных приборах, а именно — оксидные катоды (на основе окислов щелочноземельных металлов и окиси тория), а также металлопористые вольфрамо-бариевые (прессованные, пропитанные, камерные катоды) и металлоподобные (боридные) катоды. Приведены также краткие сведения по подогревателям катодов.

В книге не приводятся сведения о металлических катодах, о катодах из торированного и торируемого

карбидированного вольфрама, поскольку они достаточно известны и находят ограниченное применение.

Основное внимание уделено вопросам практики изготовления и применения катодов, а также анализу физических и физико-химических процессов, влияющих на эмиссионные и эксплуатационные характеристики катодов. Изложенный в книге материал не претендует на глубокий анализ физики термоэлектронной эмиссии.

Книга может быть полезна студентам, изучающим электронную технику, а также инженерам и техникам, занимающимся конструированием электровакуумных приборов и технологией изготовления катодов.

Главы 1—4 написаны Б. П. Никоновым, 5 и 7 — А. В. Морозовым, 6 и 9 — А. И. Мельниковым и 8 — Г. А. Кудинцевой.

В проведении экспериментальных работ, изложенных в книге, принимали участие: А. И. Белоусов, Р. М. Бернштейн, Л. А. Викман, А. А. Гугнин, Л. А. Ермолаев, А. Б. Киселев, М. В. Каганович, Г. М. Кузнецова, Э. В. Лобова, Р. А. Макарова, Л. В. Невская, В. И. Некрасов, Т. М. Новикова, И. А. Носкова, Н. М. Огалева, С. Е. Рожков, В. Смирнов, Л. Я. Смоктий, А. Е. Филиппова.

Книга, посвященная вопросам изготовления и применения термоэлектронных катодов, выходит впервые, поэтому в ней возможны упущения и неточности, требующие исправления. Авторы и редактор будут весьма признательны читателям за сделанные замечания.

Авторы

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- j_s — плотность полного тока термоэлектронной эмиссии
 j_a — плотность анодного тока
 j_k — плотность тока катода
 I_s — ток насыщения термоэлектронной эмиссии
 I_a — анодный ток
 I_k — катодный ток
 A — термоэмиссионная константа
 A_0 — универсальная константа в уравнении Ричардсона—Дешмана, равная $120,4 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$
 φ — работа выхода при температуре T
 φ_0 — работа выхода при температуре $T = 0^\circ \text{ К}$
 $\tilde{\varphi}$ — эффективная работа выхода при температуре T
 $\tilde{\varphi}_0$ — эффективная работа выхода при температуре $T = 0^\circ \text{ К}$
 φ_i — локальное значение работы выхода
 $\alpha = d\varphi/dT$ — температурный коэффициент работы выхода
 δ — коэффициент вторичной эмиссии
 ω — скорость испарения вещества
 q — теплота испарения вещества
 C_p — удельная теплоемкость веществ при постоянном давлении
 D — коэффициент диффузии
 p — давление
 T — температура
 ξ — интегральный коэффициент излучения
 ξ_λ — спектральный коэффициент излучения
 λ — длина волны
 P — мощность

σ — постоянная Стефана—Больцмана, равная

$$5,672 \cdot 10^{-12} \text{ вт/см}^2 \cdot \text{град}^4$$

M — молекулярный вес

C — концентрация

U — напряжение

t — время

F — площадь

R — сопротивление

τ — длительность импульса

f — число импульсов в секунду

e — заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ к}$ или $1,602 \cdot 10^{-2}$ ед. СГСМ

k — универсальная постоянная Больцмана, равная

$$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ эрг/град или } 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ эв/град}$$

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОКАТОДОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

1-1. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ И РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ

Основное назначение термоэлектронного эмиттера — поддержание необходимой концентрации электронов вблизи его поверхности и в пространстве взаимодействия с электрическим и магнитным полями в течение всего времени работы электровакуумного прибора. Поэтому термоэлектронный катод обычно характеризуется двумя основными параметрами: величиной тока эмиссии и временем, в течение которого он может работать (долговечностью).

Плотность тока термоэлектронной эмиссии изменяется с температурой по уравнению Ричардсона—Дешмана [Л. 1, 2]:

$$j_s = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (1-1)$$

в котором величина работы выхода электронов изменяется с температурой в первом приближении по уравнению

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha T. \quad (1-2)$$

Из уравнений (1-1) и (1-2) можно получить выражение

$$j_s = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{e\alpha}{k}\right) \exp\left(-\frac{e\varphi_0}{kT}\right). \quad (1-3)$$

Это уравнение используется в одном из наиболее распространенных методов определения работы выхода — методе прямой Ричардсона. В этом методе измеряют ток насыщения I_s при нескольких значениях температуры катода, поверхность которого равна F , определяют плотность тока $j_s = I_s/F$ [а/см²] и строят зависимость $\ln j_s/T^2$ от $1/T$. Обычно экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, наклон которой характеризуется значением φ_0 , а точка ее пересечения с осью ординат при $1/T=0$ дает величину $A_0 \exp\left(-\frac{e\alpha}{k}\right)$. Графики такого типа называются прямыми Ричардсона. Значение φ_0 можно определить из выражения

$$\varphi_0 = -\frac{k}{e} \frac{d\left(\ln \frac{j_s}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (1-4)$$

Величина $A = A_0 \exp(-e\alpha/k)$ определяется температурным коэффициентом работы выхода α и равна для большинства чистых металлов 40—70 а/см²·град² [Л. 3], а для оксидных и пленочных катодов 1—10 а/см²·град² [Л. 4, 21].

Величина φ в уравнении (1-1) называется работой выхода при данной температуре и представляет собой разность энергии покоящегося электрона в вакууме и энергии электрона, находящегося на уровне химического потенциала в твердом теле [Л. 1]. В случае неоднородной поверхности по уравнению (1-1) определяется эффективная работа выхода $\tilde{\varphi}$ [Л. 6], и выражение для тока термоэлектронной эмиссии преобразуется в

$$j_s = 120,4 T^2 \exp\left(-\frac{e\tilde{\varphi}}{kT}\right). \quad (1-5)$$

Значение $\tilde{\varphi}$ можно найти из выражения

$$\tilde{\varphi} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{120,4 T^2}{j_s}\right) = 1,98 \cdot 10^{-4} T (2,08 + 2 \lg T - \lg j_s). \quad (1-6)$$

При определении величины эффективной работы выхода $\tilde{\varphi}$ удобно пользоваться графиками приложения 1-1 [Л. 7].

Измерение плотности тока эмиссии проводится в двух-электродной лампе. В такой системе измеряется величина эмиссионного тока катода в зависимости от анодного напряжения. На рис. 1-1 приведены подобные характеристики для оксидного катода при различных температурах.

В зависимости от величины анодного напряжения, в этих характеристиках различают три области: область

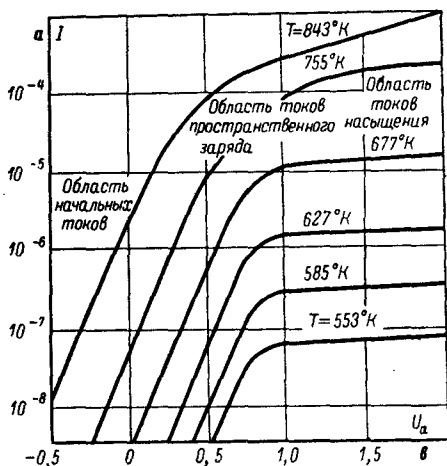


Рис. 1-1. Зависимость эмиссионного тока от анодного напряжения для различных температур катода.

тока насыщения, начального тока и тока пространственного заряда [Л. 8]. В то время, как в области насыщения (правая сторона рис. 1-1) эмиссионный ток возрастает незначительно с увеличением анодного напряжения, в области начального тока, расположенной слева, зависимость эмиссионного тока представляет собой круто возрастающую прямую. Между этими областями находится область пространственного заряда, исчезающая при понижении температуры катода.

Величина тока насыщения называется током эмиссии для данной температуры катода. Подстановка этой величины в уравнение (1-5) позволяет определить работу выхода катода. К сожалению, область, где возможны точные измерения тока эмиссии, лежит значительно ни-

же области рабочих токов современных эффективных термокатодов и поэтому определение работы выхода при рабочей температуре катода затруднено.

Для определения максимальных токов в рабочем режиме снимают так называемые диодные характеристики (рис. 1-2). Из рисунка видно, что плотность тока, отбираемого с катода, при переходе из области пространственного заряда в область насыщения тем больше, чем

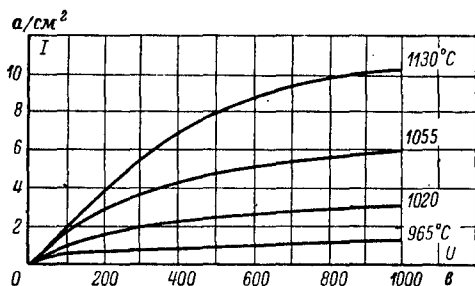


Рис. 1-2. Вольт-амперные характеристики диода.

выше температура катода. Величина тока в точке перехода может характеризовать эмиссионную способность катода. Однако это значение обычно не равно истинному значению тока эмиссии.

Это обусловлено тем, что величина тока, определенная по точке перехода, зависит от анодного напряжения, а также от таких вторичных явлений, как газовыделение из анода, вызывающее отравление катода, разогрев или охлаждение катода отбираемым с него током и т. п.

Эти характеристики позволяют выбрать рабочую температуру катода, которая должна быть на 5—10% больше необходимой для получения заданного тока. Это обеспечивает запас эмиссии, необходимый для стабильной работы прибора при возможных случайных колебаниях температуры катода, а также при отравлении вследствие газовыделения из деталей прибора. В то же время рабочая температура не должна быть слишком высокой, так как долговечность катода при повышении температуры резко снижается.

Для проверки правильности выбора рабочей температуры удобно пользоваться так называемыми «накальными» характеристиками, которые представляют зависимость тока катода от напряжения накала подогревателя (или от температуры катода) при постоянном анодном напряжении (рис. 1-3). При низких температурах катод работает в режиме насыщения и ток резко возрастает с увеличением напряжения накала. При дальнейшем увеличении напряжения накала характеристика переходит из области насыщения в область пространственного заряда (точка A), где ток мало меняется с температурой.

О качестве катода не зависимо от его размеров можно судить по температуре точки перехода при определенной плотности катодного тока. Эта температура Θ называется «характеристической», и она тем меньше, чем лучше эмиссионные свойства катода [Л. 9].

Для оценки эмиссионной способности катода и равномерности распределения эмиссии по его поверхности можно использовать также метод измерения дробовых шумов при постоянной величине плотности эмиссионного тока и различных значениях температуры катода [Л. 10]. Одна из серий характеристик, полученных в работе [Л. 10], приведена на рис. 1-4. Из рисунка видно, что переход из режима насыщения (начальные участки кривых) в режим пространственного заряда выражен четко, а температура такого перехода тем выше, чем больше ток. Этот метод удобно использовать для контроля качества серийных ламп [Л. 11] и контроля изменения свойств катодов во время активирования, тренировки и работы в приборе [Л. 10].

Ускоренный метод оценки эмиссионной способности катода предложен Бодмером [Л. 12]. Этот метод основан на измерении тока катода при пониженной температуре.

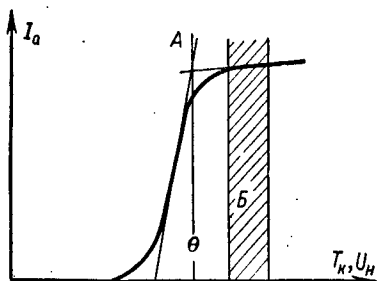


Рис. 1-3. Зависимость катодного тока от температуры при постоянном анодном напряжении.

Θ — характеристическая температура;
 B — зона рабочих температур катода;
 A — точка перехода из режима насыщения в режим пространственного заряда.

При этом понижение температуры осуществляется путем кратковременного, строго установленного для каждого типа ламп выключения накала. Сущность метода можно понять из рассмотрения рис. 1-5. Если у нормально разогретой лампы в момент времени t_1 отключить напряжение накала, а в момент времени t_2 снова его включить,

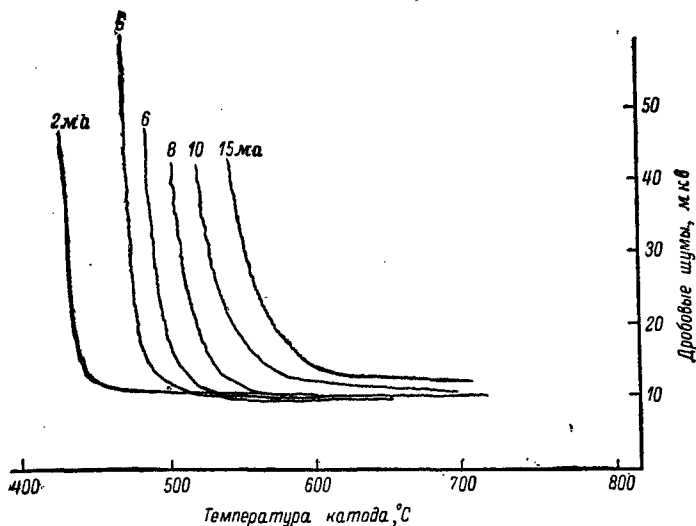


Рис. 1-4. Зависимость уровня дробовых шумов от температуры при различной величине анодного тока (поверхность катода $0,2 \text{ см}^2$, расстояние анод — катод — $0,5 \text{ мм}$).

то зависимость температуры катода от времени будет иметь вид, показанный на рис. 1-5,а. Несмотря на то, что в момент времени t_2 накал включен, температура катода продолжает падать и достигает своего минимального значения в момент времени t_3 . Такая инерционность катода объясняется тем, что после включения накала подводимая энергия в течение времени $(t_3 - t_2)$ тратится на разогрев подогревателя. Через определенное время, необходимое для полного разогрева катода, его температура достигнет значения, соответствующего моменту времени t_1 .

Отсутствие напряжения накала в течение времени $(t_2 - t_1)$ по-разному сказывается на лампах с разной активностью катода. Спад тока у ламп с низкой актив-

ностью катода при этом будет большим, чем у ламп с нормальной и высокой активностью катода. Это поясняется рис. 1-5,б, на котором представлены накаливные характеристики для ламп с различной активностью катода, и рис. 1-5,в, на котором показан спад катодного тока у этих ламп. Как видно из рис. 1-5,в, лампы с низкой активностью катода характеризуются большей вели-

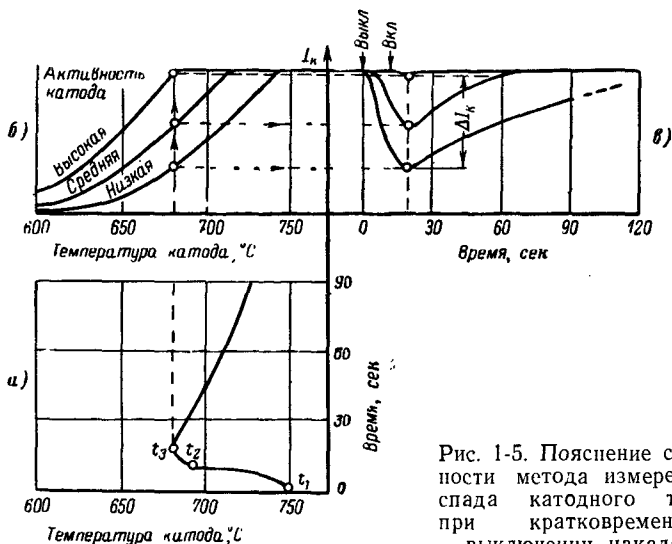


Рис. 1-5. Пояснение сущности метода измерения спада катодного тока при кратковременном выключении накала.

а — зависимость температуры катода от времени; б — зависимости тока катода от его температуры для ламп с высокой, средней и низкой активностью катода; в — зависимость тока катода от времени при кратковременном выключении накала; t_1 — момент выключения; t_2 — момент включения напряжения накала; t_3 — момент времени, соответствующий минимальной температуре.

чиной падения тока ΔI_k при отключении накала, которая может быть использована в качестве параметра для оценки активности катода.

С рабочей температурой катода связана такая характеристика, как удельная мощность накала. Ее величина зависит от температуры и коэффициента интегрального излучения поверхности катода, а также от его конструкции, поскольку она определяет потери мощности через рабочую и вспомогательные поверхности катода, потери на теплопроводность и др.

Если предположить, что возможно создание такой конструкции, в которой подводимая мощность расходуется только на лучеиспускание через рабочую поверхность катода, то тогда мощность накала на единицу площади этой поверхности при температуре T будет равна:

$$P_{\Pi} = \xi \sigma T^4. \quad (1-7)$$

В табл. 1-1 приведены величины удельной мощности накала для различных типов катодов. Действи-

Таблица 1-1

**Удельная мощность излучения
различных типов катодов
(при рабочей температуре)**

Тип катода	Удельная мощность излучения, вт/см ²
Оксидный	1,5—2,0
Губчатый и прессованный оксидный	3—5
Вольфрамо-бариевый	6—8
Боридный и ториевооксид- ный	15—20

тельные величины мощности накала, отнесенные к рабочей поверхности катода, значительно выше, особенно у катодов сложной формы с малой долей эмиттирующей поверхности по отношению к общей поверхности катода.

**1-2. СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА.
ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТЕРМОКАТОДОВ**

Скорость испарения активного вещества термоэлектронного катода является вторым по важности параметром, определяющим возможность его работы в течение заданного времени.

Зависимость скорости испарения с поверхности твердого тела атомов, молекул и других частиц от температуры описывается уравнением

$$\omega = B \exp \left(-\frac{q}{kT} \right), \quad (1-8)$$

где B — величина постоянная для данного вещества, слабо зависящая от температуры.

Теплота испарения q зависит от температуры. Эта зависимость в первом приближении может быть описана выражением

$$q = q_0 + \Delta C_p T, \quad (1-9)$$

где q_0 — теплота испарения при T_0 ;

ΔC_p — разность теплоемкостей веществ, участвующих в процессе.

Скорость испарения веществ термокатода при какой-либо его температуре вычисляется на основании данных по измерениям количества вещества, испарившегося в вакууме с его поверхности за определенное время.

Для измерения количества испарившегося вещества применяются весовые и химические методы, метод радиоактивных изотопов [Л. 14] и метод Беккера [Л. 5]. Детали методик и результаты работ по исследованию испарения активного вещества термокатодов будут рассмотрены ниже в соответствующих разделах, посвященных работе различных типов катодов.

Запас вещества в термоэлектронном катоде ограничен и в современных эффективных термокатадах не превышает нескольких десятков миллиграмм на квадратный сантиметр эмиттирующей поверхности катода.

При имеющемся запасе активного вещества в катоде данного типа его долговечность будет тем больше, чем ниже скорость испарения вещества и следовательно, чем ниже рабочая температура катода.

Однако снижение температуры одновременно ухудшает эмиссионные характеристики термокатада. Поэтому для оценки пригодности термокатада к работе в каждом типе прибора необходим критерий, который оценивал бы одновременно величину тока эмиссии и скорость испарения.

В качестве такого критерия можно использовать отношение работы выхода электронов к теплоте испарения активного вещества катода ϕ/q [Л. 15]. Качество катода тем выше, чем ниже величина этого отношения. Однако этот критерий позволяет сделать только приближенную оценку качества, так как он основан на предположении, что основное изменение тока термоэмиссии и скорости испарения вещества термокатада связано с показателями экспоненты в уравнениях (1-1) и (1-8), а роль предэкспоненциальных членов невелика. В этом

критерии также пренебрегается изменением аргументов уравнений (1-1) и (1-8) с температурой.

К сожалению, более точных критериев для оценки качества катода пока не имеется, а сложность и относительно малая изученность процессов в термокатадах, зависимость потерь активного вещества от режима работы прибора, вакуумных условий и других факторов заставляют проводить обязательную экспериментальную проверку правильности выбора типа термокатада и его режима работы непосредственно в электронном приборе.

В табл. 1-2 приведены значения работы выхода φ , теплоты испарения активного вещества q и критерия φ/q для некоторых типов термокатодов. Из табл. 1-2 видно, что все современные типы эффективных термокатодов обладают значениями работы выхода ниже 3 эВ и критерием качества катода менее 0,5. Наиболее низкое значение как работы выхода, так и критерия качества имеет оксидный катод.

Таблица 1-2

Работа выхода, теплота испарения и критерий качества современных термокатодов

Тип катода	φ , эВ	q , эВ	φ/q	Рабочая температура, °К при долговечности	
				10 000 ч	1 000 ч
Вольфрам	4,54	8,0	0,57	2 300*	2 500*
Тантал	4,2	7,9	0,53	2 000*	2 200*
Ториевооксидный	3,2	7,6	0,42	1 770	1 870
Боридный	2,8	6,8	0,41	1 720	1 870
Вольфрамо-бариевый	2,1	4,7	0,45	1 300	1 420
Оксидный	1,6	4,0	0,4	1 030	1 100

* Величины ориентировочные, так как долговечность катодов прямого накала зависит также от диаметра катода.

В идеализированных условиях, когда катод не подвергается отравляющему воздействию окружающей среды, его долговечность определяется запасом активного вещества и скоростью испарения последнего. Однако в реальном приборе происходит не только испарение активного вещества с катода, но и связывание его остаточными газами (т. е. «отравление» катода). В том случае, когда скорость поступления активных веществ на эмиттирующую поверхность катода достаточно высока,

отравляющее воздействие окружающей среды не оказывает влияния на долговечность катода и последняя определяется только запасом активного вещества и скоростью его испарения.

В случае, когда скорость поступления активного вещества недостаточна для поддержания поверхности катода в активном состоянии, т. е. когда она меньше скорости отравления, долговечность и эмиссионные свойства катодов будут зависеть от состава и давления отравляющих газов (динамическое равновесие по Нергарду [Л. 16]). Эти условия менее выгодны для работы катода, так как снижают его эмиссионную способность и долговечность.

1-3. ТЕМПЕРАТУРА КАТОДА И МЕТОДЫ ЕЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Рабочая температура катода определяет величину тока термоэлектронной эмиссии и скорость испарения его активного вещества, а также скорость химической реакции между компонентами катода.

Величина тока эмиссии и скорость этих процессов существенно меняются с температурой катода. Так, например, для оксидных катодов увеличение температуры на 20° приводит к возрастанию тока термоэлектронной эмиссии в 1,5—2 раза, скорости испарения активного вещества катода в 3—4 раза.

В связи с сильным влиянием температуры на различные характеристики и долговечность термокатодов она должна тщательно подбираться в зависимости от типа терموкатада, специфики его работы и требуемой долговечности в приборе. Это же обстоятельство требует, чтобы случайные колебания рабочей температуры катода были минимальны. Диапазон рабочей температуры современных эффективных термокатодов лежит в пределах от 900 до 1900°K , а температура активирования и обезгаживания для некоторых типов катодов достигает 2300°K . Измерение температуры катодов производится обычно посредством оптического пирометра или термонары. Измерение температуры с помощью пирометра имеет то преимущество, что оно осуществляется бесконтактным способом и, следовательно, не влияет на температуру объекта измерения [Л. 17]. Этот метод позволяет измерять температуру в пределах от 1100 до 2500°K и

2—2003

выше, т. е. практически почти во всем диапазоне рабочей температуры термокатодов, за исключением области температуры 900—1000° К, в которой работают долговечные оксидные катоды.

Наиболее распространенным типом оптического пирометра является так называемый монохроматический пирометр с исчезающей нитью. С помощью оптического пирометра измеряется яркостная температура тела (T_{λ}), численно равная температуре абсолютно черного тела, при которой монохроматические яркости обоих тел для данной длины волны λ одинаковы. Яркостная температура тела с коэффициентом излучения $\epsilon_{\lambda, T}$ меньше его истинной температуры. Поэтому в показания пирометра следует ввести поправку, пользуясь формулой

$$\frac{1}{T_{\lambda}} - \frac{1}{T_{ист}} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \epsilon_{\lambda, T}, \quad (1-10)$$

где C_2 — постоянная, равная 1,438 см·град.

В приложении 1-2 приведены значения истинной температуры тел с различными коэффициентами излучения $\epsilon_{\lambda, T}$, яркостная температура которых изменяется в диапазоне от 700 до 2000° С. Коэффициент излучения $\epsilon_{\lambda, T}$ наиболее распространенных типов катодов и катодных материалов в этом диапазоне температуры приведен в табл. 1-3.

Таблица 1-3

Коэффициент излучения наиболее распространенных типов катодов и катодных материалов при $\lambda=0,65$ мкм и рабочей температуре катода

Тип катода	$\epsilon_{\lambda, T}$	Материал	$\epsilon_{\lambda, T}$
Гладкий оксидный	0,2	Никель	0,37
Губчатый оксидный	0,4	Молибден	0,38
Прессованный оксидный	0,6	Рений	0,42
Ториевооксидный	0,4	Вольфрам	0,44
Вольфрамо-бариевый	0,66	Тантал	0,42
Боридный	0,68		

На рис. 1-6 приведены графики, с помощью которых можно найти поправки Δt к измеренным значениям яркостной температуры для наиболее распространенных типов катодов.

При использовании этих таблиц и графиков следует помнить, что коэффициент спектрального излучения различных материалов существенно зависит от шероховатости поверхности и толщины слоя. Поэтому целесообразно измерять температуру катода по металлическому керну, поскольку коэффициент спектрального излу-

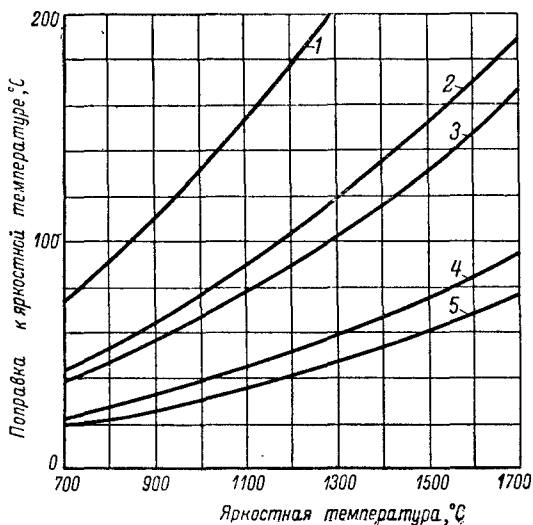


Рис. 1-6. Зависимость поправки к яркостной температуре разных типов катодов от температуры.

1 — оксидный катод; 2 — никель, молибден, губчатый оксидный катод; 3 — рубин, вольфрам, титан, оксидториевый катод; 4 — прессованный оксидоникелевый катод; 5 — вольфрамо-бариевый и боридный катоды.

ния металлов более стабилен, чем, например, у оксидного покрытия.

Источником ошибок при пирометрировании катода является также потеря лучистой энергии в стеклянной оболочке вакуумного прибора, которая служит своеобразным фильтром, уменьшающим яркость свечения катода. Для обычно используемых в вакуумной технике стекол при толщине стенки 1—3 мм, если на их поверхности нет какого-либо налета, необходимо добавлять к измеренной оптическим пирометром температуре 10—15°.

Для измерения температуры обычно катодный узел вместе со всеми окружающими деталями, которые могут служить тепловым экраном катода, помещается в отдельную стеклянную колбу. Иногда в металлической или керамической оболочке лампы делается окно из прозрачного стекла. При проведении измерений и выборе оптимальной температуры катода необходимо учитывать, кроме перечисленных выше поправок, также возможное изменение температуры катода в рабочем режиме или во время откачки и тренировки прибора, связанное с выделением мощности на электродах лампы. При интенсивной бомбардировке катода в течение коротких (порядка 10^{-6} — 10^{-3} сек) промежутков времени происходит увеличение температуры его поверхности. В этом случае температура катода может быть измерена с помощью малоинерционных фотоэлементов [Л. 18, 19].

Для измерения температуры катодов в области 900—1100° К, где метод визуальной оптической пирометрии неприменим, могут быть использованы термопары и метод инфракрасной пирометрии.

Для измерения температуры катодов в диапазоне от 0 до 1300° К используется термопара хромель-алюмель, а для более высоких температур — платинородий-платина и вольфрам-молибден. Градуировочные данные для термопар хромель-алюмель и платинородий-платина приведены в приложениях 1-3 и 1-4. Измерение температуры с помощью указанных выше термопар и способы учета основных ошибок при измерениях температуры катодов изложены в [Л. 17].

Измерение температуры катодов вакуумных приборов имеет свои особенности, которые, обусловлены невозможностью точно измерить температуру холодного спая термопары, а также учесть охлаждение катода термопарой. Для уменьшения ошибки, вызываемой охлаждением катода в месте контакта с термопарой, измерения температуры производятся с помощью многозвенной термопары из проволок разного диаметра (рис. 1-7). К керну катода приваривается тонкая проволока диаметром 30—100 мкм, при этом особое внимание обращается на то, чтобы отсутствовал контакт термопарных проволок в каком-либо месте вне поверхности катода. Для этого концы термопары разводятся в разные стороны или привариваются отдельно к керну катода в раз-

ных местах, имеющих одинаковую температуру. Для предупреждения замыкания термопары тонкие проводочки 2 привариваются к толстым траверсам из того же материала 3, вваренным в стекло колбы. Вакуумная плотность спая обеспечивается вводами 4, одно из звеньев которого согласовано по коэффициенту термического расширения со стеклом. Двухзвенные вводы можно применять только в том случае, когда ввод термопары осуществляется через специальную ножку, расположенную достаточно далеко от катода или других тепловыделяющих элементов, и когда температура ножки (холодного конца термопары) может быть измерена. При разработке способа крепления тонких концов термопары к катоду и выборе диаметра и длины ее проволок необходимо следить за тем, чтобы температура места приварки термопары и керна катода были одинаковы. Для измерения температуры катодов с толщиной стенок 0,2—0,3 мм и мощностью накала более 5 вт обычно используют термопары диаметром 100 мкм. Температура катодов с мощностью накала менее 3 вт и стенкой толщиной 0,1—0,2 мм измеряется с помощью термопар с диаметром проволоки 50 мкм.

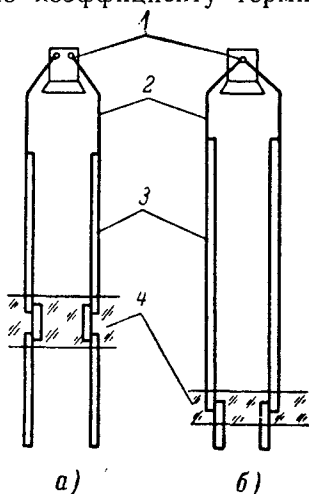


Рис. 1-7. Схема подсоединения термопары к катоду.

а — трехзвенный спай со стеклом, приварка термопары в двух точках; б — двухзвенный спай со стеклом, приварка к катоду в одной точке; 1 — керн катода; 2 — термопарная проволока 30—100 мкм; 3 — термопарная проволока 0,5—1,0 мм; 4 — ввод термопары через оболочку.

Еще один источник специфических ошибок при измерении температуры катода термопарным методом связан с тем, что термопара измеряет температуру керна катода. В случае оксидных катодов с толстым покрытием (60—100 мкм) перепад температуры в слое вследствие его низкой теплопроводности может достигать 40—60° [Л. 20]. В случае катодов других типов или оксидных катодов с тонким покрытием эта поправка невелика и может не учитываться.

1.4. ДРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОКАТОДОВ

Наряду с рассмотренными выше общими для всех термокатодов характеристиками при выборе катода необходимо учитывать также ряд других специфических характеристик.

Электропроводность эмиссионного слоя важна для катодов, имеющих толстое покрытие из окислов щелочноземельных металлов, окиси тория и окислов редких земель. Эти вещества при рабочей температуре катода обладают относительно низкой электропроводностью, что приводит при протекании большого тока эмиссии сквозь слой к значительному падению напряжения на нем и таким нежелательным явлениям, как разогрев слоя, искрение и т. п.

Однородность эмиссии и сопротивления слоя по поверхности катода и малая шероховатость слоя важны для работы катода в импульсных режимах (уменьшение вероятности искрения), а также в приборах с низким уровнем шумов.

Важной характеристикой оксидных катодов является также теплопроводность слоя, так как при низкой теплопроводности и большой толщине оксидного слоя в нем возникает большой градиент температуры от керна к поверхности слоя.

Величина коэффициента вторичной электронной эмиссии играет роль в тех случаях, когда катод в приборе подвергается бомбардировке потоком электронов. В некоторых случаях применения термокатодов (например, в магнетронах) вторичные электроны обеспечивают нормальную работу прибора и коэффициент вторичной электронной эмиссии катода является одной из важнейших его характеристик.

При электронной и ионной бомбардировке поверхность катода разрушается и распыляется. Поэтому устойчивость катода к бомбардировке также является одним из важнейших параметров катодов, особенно в газоразрядных приборах и магнетронах.

Во многих случаях при выборе типа термокатода и его конструкции необходимо также учитывать время, необходимое для его активирования, возможность реактивирования после переноса через воздух, формоустойчивость в рабочем режиме и при транспортировке, время разогрева, стоимость изготовления и обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майер Д., Гепперт-Майер М., Статистическая механика, Изд-во иностранной литературы, 1952, 392.
 2. Райт Д., Полупроводники, Изд-во иностранной литературы, 1957, 67.
 3. Wright D. A., Proc. Inst. El. Eng., 1953, 100, pl 3, 125—142.
 4. Бейнар К. С., Никонов Б. П., Радиотехника и электроника, 1964, 9, 10, 1832.
 5. Becker I. A., Phys., Rev., 1929, 34, 10, 1326.
 6. Hensly E. B., J. Appl. Phys., 1961, 32, 301.
 7. Jansen C. G., Loosies R., Phil. Res. Rep., 1953, 8, 81.
 8. Герман Г., Вагенер С., Оксидный катод, Гостехиздат, 1949.
 9. Никонов Б. П., Царев Б. М., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 3, 313.
 10. Уолк, Сб. «Техника электронных ламп», Изд-во иностранной литературы, 1963, 215.
 11. Dahlke W., Dlouhy E., Proc. IRE, 1958, 46, 1639.
 12. Bodmer M. G., IRE Trans., ED-5, 1958, 1, 43—44.
 13. Эспе В., Технология электровакуумных материалов, т. 1, Госэнергоиздат, 1962.
 14. Несмеянов А. Н., Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
 15. Царев Б. М., Радиотехника и электроника, 1957, 2, 6, 675—687.
 16. Нергард, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. 3, 1961, 7.
 17. Миронов К. А., Шипетин Л. И., Теплотехнические измерительные приборы, Машгиз, 1958.
 18. Dehn R., Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, 4, 144.
 19. Вагин Л. Н., Радиотехника и электроника, 1962, 7, 9, 1609.
 20. Зингерман Я. П., Украинский физический журнал, 1956, 1, 3, 308.
 21. Бенда. Г. Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. I, 1958, 256.
-

ГЛАВА ВТОРАЯ ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ

2-1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

В оксидном катоде в отличие от чисто металлических или пленочных катодов в качестве эмиссионно-активного вещества используется окисел металла, в котором благодаря процессам термической диссоциации или химического восстановления на поверхности и в объеме появляется избыток атомов металла, обеспечивающий необходимую электропроводность слоя и термоэлектронную эмиссию катода.

Оксидный катод — один из самых распространенных типов катодов в электровакуумных приборах. Катоды этого типа наиболее эффективны и долговечны, они могут работать в непрерывном и импульсном режиме в течение тысяч и десятков тысяч часов.

По рабочей температуре и составу эмиссионного вещества оксидные катоды могут быть условно разделены на две группы:

а) низкотемпературные катоды, в которых используются в качестве эмиссионного вещества смеси окислов щелочноземельных металлов — бария, стронция и кальция. В зависимости от состава смеси, величины отбираемого тока и требуемой долговечности их рабочая температура может изменяться от 900 до 1300° К;

б) высокотемпературные катоды, в которых в качестве эмиссионного вещества используются окислы металлов третьей и четвертой групп периодической системы элементов, в основном окислы иттрия и тория. Их рабочая температура лежит в пределах от 1400 до 1900° К.

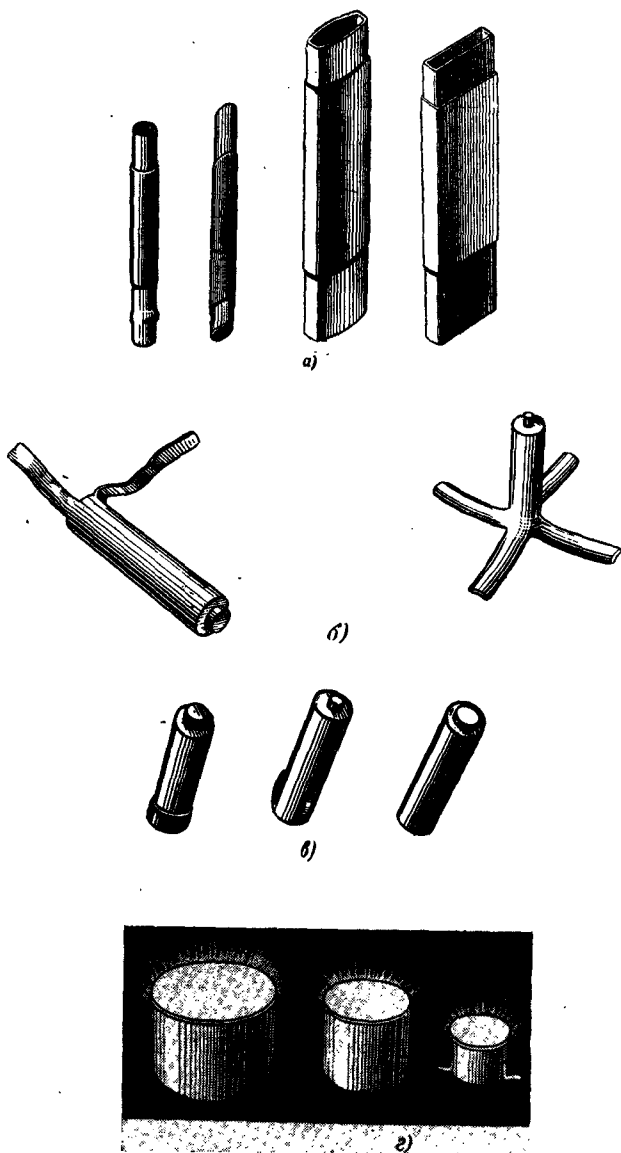


Рис. 2-1. Конструкции оксидных катодов.

a — приемно-усилительных ламп; *б* — электроннолучевых трубок; *в* — ламп бегущей волны; *г* — клистронов.

Разнообразие режимов и условий работы оксидных катодов, а также ряд специальных требований к ним в отношении однородности эмиссии, электропроводности слоя, отсутствия искрения, запаса активного вещества, долговечности и др. способствовали созданию ряда конструктивно-технологических вариантов катодов.

Конструкции оксидных катодов весьма разнообразны. На рис. 2-1 показано несколько типов конструкций низкотемпературных оксидных катодов. Для всех оксидных катодов общим являются металлическое основание (кern), задающее форму катода, и нанесенное на него покрытие той или иной толщины, пористости, шероховатости и состава.

Процесс изготовления оксидных катодов любого типа можно разделить на два основных этапа: подготовку их вне прибора и обработку внутри прибора. Вначале производится изготовление и обработка керна, приготовление эмиссионной массы и нанесение ее на kern катода. Затем внутри лампы параллельно с обезгаживанием деталей электровакуумного прибора ведется обезгаживание, активирование и подготовка катода к длительной работе в приборе.

2-2. КЕРН КАТОДА

Кern оксидного катода должен удовлетворять ряду требований, каждое из которых может оказаться основным или второстепенным в зависимости от назначения и типа катода.

Требования, предъявляемые к материалам для кернов катодов, следующие:

1. Малая скорость испарения при рабочей температуре и температуре активирования.

2. Достаточная механическая прочность и формоустойчивость при высоких температурах.

3. Химическая устойчивость по отношению к оксидному слою и газам, которые выделяются во время обработки катода и деталей прибора.

Кроме них, существенными являются и такие свойства материала керна, как теплопроводность, электропроводность, коэффициент интегрального излучения и наличие небольшого количества примесей, которые могут увеличивать активность катода. В качестве мате-

Физические и механические свойства никеля, платины, вольфрама, рения, молибдена [Л. 2]

Свойства металлов	Ni	Pt	W	Re	Mo
Температура плавления, °C	1453	1773	3395	3176	2622
Плотность, $г/см^3$	8,9	21,4	19,3	21,0	10,2
Коэффициент линейного расширения при 20—1000°C, $10^{-6} град^{-1}$	13,5	10,2	5,1	6,8	5,8—6,2
Удельное электросопротивление при 20°C, $10^{-6} ом \cdot см$	6,7—10	10,8	5,5	21,0	4,8
Температурный коэффициент сопротивления при 20°C, $10^{-3} град^{-1}$	4,7	3,98	4,8	1,73	4,57
Коэффициент спектрального излучения при $\lambda = 0,665 мкм$	0,37	0,3	0,42	0,43	0,37
Теплопроводность при 20°C, $кал/см \cdot сек \cdot град$	0,198 при 100°C	0,167	0,31	—	0,38
Предел прочности проволоки, $кг/мм^2$: после прогяжки	70—100	35	180—300	210—245	140—180
после отжига	40—55	18—20	110	50—120	70—100
Относительное удлинение, %: после прогяжки	2—15	4,0	1—4	1—2	2—5
после отжига	30—50	45	до 20	25	20
Твердость по Виккерсу, $кг/мм^2$: после прогяжки	110—170	80	480	800	—
после отжига	70	40	350	250	270

риалов для кернов низкотемпературных катодов можно использовать никель, вольфрам, молибден, платину и рений. В табл. 2-1 приведены основные свойства этих металлов, а на рис. 2-2 зависимость скорости испарения от температуры.

В качестве кернов катодов косвенного нагрева обычно используется никель и его сплавы, а для прямонакальных катодов — вольфрам. Применению такого металла,

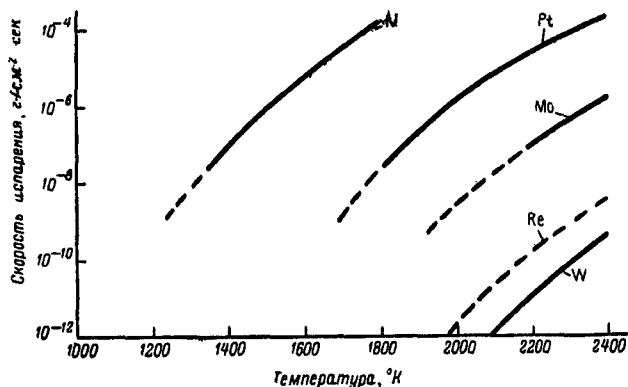


Рис. 2-2. Зависимость скорости испарения различных металлов от температуры по [Л. 3, 4].

как медь, мешает ее низкая температура плавления и высокая скорость испарения, а таких металлов, как железо, кобальт, молибден, — их недостаточная химическая устойчивость в контакте с окислами щелочноземельных металлов. В последнее время было показано, что чрезвычайно перспективным материалом керна может быть рений, удачно сочетающий тугоплавкость с химической инертностью [Л. 1].

Кроме чистых металлов, применяются и сплавы. Широко используются сплавы никеля с вольфрамом (НИВО) [Л. 7, 8, 9]. Добавка вольфрама улучшает механические свойства никеля и увеличивает электросопротивление (рис. 2-3, 2-4).

В связи с этим в некоторых случаях вместо применяющихся для прямонакальных катодов никеля и вольфрама более удобно применять проволоку из сплава никеля с вольфрамом НИВО-6 и НИВО-25 [Л. 5, 6], ко-

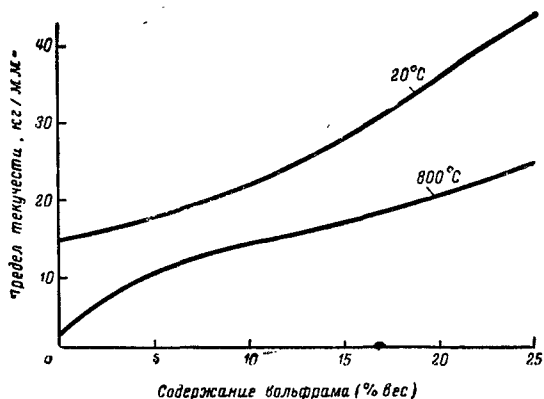


Рис. 2-3. Зависимость предела текучести сплавов никеля с вольфрамом от их состава [Л. 2, стр. 322].

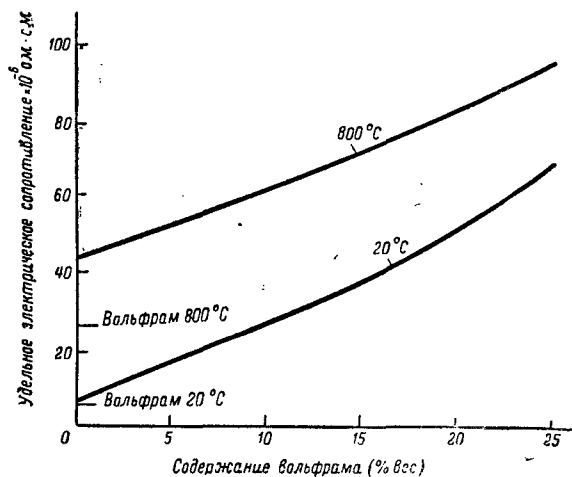


Рис. 2-4. Зависимость электрического сопротивления сплавов никель-вольфрам от содержания вольфрама [Л. 2, стр. 323].

торая наряду с высокой механической прочностью обладает более высоким сопротивлением, чем вольфрам, что позволяет при том же токе накала изготавливать керны термоэлектронных катодов из проволоки большего диаметра.

Состав никелевых сплавов для кернов оксидных катодов

Марка сплава	Вид изделия	Основные компоненты, % не менее	Химический состав							
			Fe	Mn	Cu	Примеси, % не более				
						Si	Mg	C	Zn	S
НЭ	Ленты и полосы	Ni + Co 99,9	0,05	0,003	0,01	0,003	0,003	—	0,004	0,001
НВ	Ленты и полосы	—	0,04	0,002	0,015	0,006	0,01	0,01	0,005	0,001
НМ	Трубки и ленты	Ni + Co 99,6, Mg 0,07—0,10	0,04	0,01	0,02	0,015	—	0,05	0,004	0,003
НИКА	Ленты и полосы	Ni + Co 99,5, Ca 0,1—0,15	0,04	0,01	0,02	0,015	0,02	0,15	0,004	0,003
НИВО-3	Лента и трубки	Ni + Co 96, W 2,5—3,5	0,04	0,01	0,02	0,015	0,02	0,1	0,004	0,003

0,002 (Pb)

0,001 (Pb)

0,001
каждого элемента

То же

" "

Особое значение среди различных свойств материала керна занимает его способность к химическим реакциям с материалом покрытия. При этом, с одной стороны, восстановление окислов металлов материалом керна способствует активированию катода, а с другой стороны, в результате реакции восстановления идет ускоренное расходование активного вещества покрытия вследствие испарения основного продукта реакции — бария и образование таких продуктов, которые могут отравлять катод или создавать на границе между керном и оксидным покрытием промежуточный слой с высоким сопротивлением.

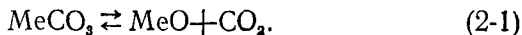
В связи с этим в последние годы для кернов оксидных катодов широко используются трубки и ленты из электролитического никеля (НЭ), плавленного в вакууме (НВ), а также из никеля с присадкой магния или кальция (НМ, НИКА) [Л. 7, 8, 9].

В табл. 2-2 приведен состав никелевых сплавов для кернов оксидных катодов косвенного нагрева и сортамент изделий из них.

Изготовление кернов катодов из никеля и его сплавов обычно ведется методами холодной обработки. Отдельные части катодов свариваются электроконтактной и диффузионной сваркой. Последующая обработка обычно заключается в обезжиривании в горячем трихлорэтилене, травлении в уксусной кислоте, кипячении в воде и отжиге в водороде. Эти вопросы, так же как и изготовление прямонакальных катодов, подробно рассмотрены в [Л. 5, 6].

2-3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В связи с тем, что окислы бария, стронция и кальция неустойчивы на воздухе, в качестве исходных веществ для нанесения покрытий применяются карбонаты этих металлов, которые затем во время прокаливания в вакууме превращаются в окислы:

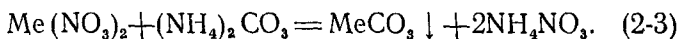
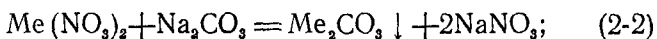


Применение других соединений щелочноземельных металлов возможно, но менее удобно, так как некоторые из них, например азотнокислые соли, разлагаются при более высоких температурах с выделением активных

газов, окисляющих керн катода и детали ламп, а другие (перекиси и гидроокиси) неустойчивы во время длительного хранения.

Состав окислов оказывает большое влияние на эмиссионные свойства, скорость испарения и технические характеристики катода [Л. 10]. В качестве исходного вещества обычных оксидных катодов используются двойные карбонаты $(\text{BaSr})\text{CO}_3$ состава $55 \div 45\%$ (вес.) и тройные карбонаты $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$ состава $50 : 45 : 5\%$ (вес.). Последний состав находит все более широкое применение, так как обеспечивает лучшие эмиссионные свойства катода при низкой рабочей температуре [Л. 12].

Карбонаты щелочноземельных металлов готовятся осаждением из водных растворов азотнокислых солей соответствующего состава углекислым натрием или аммонием:



При добавлении к раствору азотнокислых солей щелочноземельных металлов углекислого натрия или аммония в осадок выпадают белые кристаллы углекислых солей. Форма, размер частиц, их состав и содержание примесей зависят от химического состава исходных веществ, состава раствора и условий осаждения. В качестве исходных веществ берутся химически чистые соли и растворяются в воде в таком количестве, чтобы обеспечить необходимое соотношение компонентов в осадке.

Растворы карбонатов натрия или аммония готовятся в количестве, несколько большем, чем это необходимо по химической реакции для того, чтобы обеспечить полное осаждение щелочноземельных металлов. Изготовление карбонатов ведется в герметичных установках, в которых части, соприкасающиеся с растворами, выполнены из химически устойчивых материалов [Л. 5]. При осаждении карбонатов раствором углекислого натрия обычно получают кристаллы неправильной формы и меньшего размера, чем при осаждении раствором углекислого аммония [Л. 11].

При малых размерах кристаллов суспензии для покрытия катодов могут размалываться меньшее время,

и, следовательно, в них меньше вносятся загрязнений. Уменьшение размеров кристаллов дает также возможность получать карбонатные покрытия с меньшей шероховатостью. Однако при осаждении углекислым натрием последний увлекается осадком и, несмотря на тщательную промывку, остается в карбонате в количестве 0,5—0,8% [Л. 6]. Повышенное содержание натрия в карбонатах увеличивает электропроводность суспензий, облегчает их коагуляцию и не позволяет использовать для нанесения покрытий метод катафореза, а иногда и метод пульверизации. Этот эффект увеличивается с уменьшением размера частиц и особенно заметен на мелкозернистом карбонате с размером частиц до 1,5 мкм. Карбонаты, осажденные в аналогичных условиях (температура, концентрация растворов и скорость осаждения) углекислым аммонием, более крупнозернисты, однако содержат значительно меньше примесей щелочных металлов, а примесь карбоната аммония может быть удалена из них во время сушки и прокалки.

Мелкозернистые карбонаты со средним размером частиц 1—2 мкм можно получить, если вести их осаждение углекислым аммонием из воднометанольной среды [Л. 13]. Однако работа с метанолом нежелательна вследствие его токсичности. Поскольку влияние добавки метанола на рост кристаллов связано с уменьшением растворимости тройного карбоната и соответственно с возрастанием скорости образования зародышей в процессе кристаллизации, то, по-видимому, тот же эффект можно получить за счет увеличения концентрации растворов азотнокислых солей и карбоната аммония. Действительно, как показал Амакасу [Л. 11], при осаждении тройного карбоната углекислым аммонием размер частиц карбоната значительно уменьшается при увеличении концентрации раствора азотнокислых солей (рис. 2-5).

Результаты работы Амакасу [Л. 11] позволили разработать технологию изготовления тройного мелкозернистого карбоната, осажденного углекислым аммонием. Осаждение карбонатов велось горячим (45—50°С) насыщенным раствором углекислого аммония из раствора, содержащего 1 моль азотнокислых солей с соотношением компонентов (по весу): 46% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 45% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и 9% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при температуре 50—60°С. Так как увеличение скорости перемешивания растворов увеличи-

Вает число центров кристаллизации и уменьшает размер частиц, нагретые растворы быстро сливались и перемешивались механической мешалкой. Затем осадок промывался и сушился 10 ч при 200° С. Максимальный размер частиц карбоната равен 4 мкм, а после помола суспензии в течение 16—20 ч — 2 мкм. Химический анализ нескольких партий карбонатов показал, что содержание

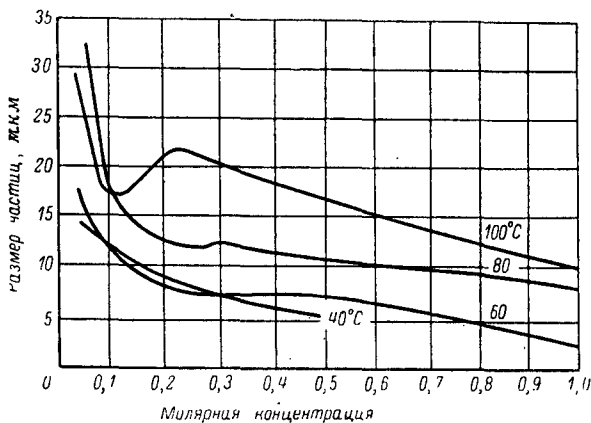


Рис. 2-5. Зависимость среднего размера частиц тройного карбоната, осажденного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ от концентрации раствора.

примесей в них находится в обычных пределах, а содержание щелочей не превышает 0,05%.

В табл. 2-3 приведен химический, а в табл. 2-4 — гранулометрический состав карбонатов для катодов.

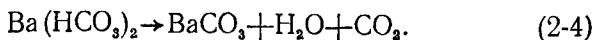
Из табл. 2-3 и 2-4 видно, что тройной мелкозернистый карбонат, осажденный углекислым аммонием, содержит наименьшее количество примесей при минимальном размере частиц. Однако суспензии, полученные на его основе, все же требуют размола и могут содержать частицы до 4 мкм, которые осаждаются в пульверизаторе и сосудах, применяемых для покрытия методом катафореза. Для отделения крупных частиц целесообразно использовать метод седиментации.

Важное место в процессе изготовления карбонатов занимает сушка и прокалка. Во время этой операции при нагреве до 250° С [Л. 5] происходит удаление влаги (что очень важно для изготовления устойчивых суспен-

Химический состав карбонатов

Наименование	Основные компоненты, %			Примеси, % не более						
	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	Железо	Хлориды	Медь-цинк (сумма)	Сульфаты и вещества, не растворимые в воде	Нитраты	Щелочные металлы в пересчете на Na ₂ SO ₄	Потери при сушке
Двойной карбонат, осаж-денный Na ₂ CO ₃	55—60	45—40	—	0,003	0,003	0,003	0,01	0,7	0,5	0,4
Тройной карбонат, осаж-денный (NH ₄) ₂ CO ₃	50—55	40—45	5—8	0,003	0,003	0,003	0,01	0,7	0,1	0,4
Тройной карбонат, мелко-зернистый, осажденный Na ₂ CO ₃	50—55	40—45	5—8	0,003	0,003	0,003	0,01	0,7	1,6	0,4
Тройной карбонат, мелко-зернистый, осажденный (NH ₄) ₂ CO ₃	50—55	40—45	5—8	0,003	0,003	0,003	0,01	0,7	0,1	0,4

зий на основе нитроклетчатки), удаление карбоната аммония и разложение образовавшихся бикарбонатов:



При разработке технологии нанесения гладких покрытий с высокой плотностью (до $2,8 \text{ г/см}^3$) было отмечено, что такие покрытия во время обработки катода в вакууме спекаются и растрескиваются. Вероятно, этот процесс связан или со структурными превращениями

Таблица 2-4

Гранулометрический состав карбонатов

Наименование	Количество частиц, %		Максимальный размер частиц, мкм
	до 3 мкм, не менее	до 6 мкм, не менее	
Двойной карбонат, осажженный Na_2CO_3	65	90	25
Тройной карбонат, осажженный $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	65	90	20
Тройной карбонат, мелкозернистый, осажженный Na_2CO_3	65	95	8
Тройной карбонат, мелкозернистый, осажженный $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	95	—	4

в карбонатах при нагреве (которые по данным Ландера [Л. 14] для различных карбонатов щелочноземельных металлов происходят в интервале температур $470\text{—}912^\circ\text{C}$) или с усадкой во время превращения карбонатов в окислы. Работа по изучению влияния на свойства покрытия предварительной прокалики карбоната на воздухе при температурах от 200 до 600°C (последняя близка к началу разложения карбоната кальция) показала, что покрытия катодов, изготовленные из карбонатов, прокаленных при температурах выше 450°C , не растрескиваются во время обработки в вакууме.

Рентгеноструктурный анализ карбонатов показал, что уже при температуре $450\text{—}500^\circ\text{C}$ начинается перегруппировка атомов по отдельным кристаллографическим плоскостям, а также имеет место изменение ширины и интенсивности линий. Появляются новые, сверхструктурные линии, которые могут свидетельствовать

либо об упорядочении структуры, либо о появлении новой структуры.

Одновременно, как показали пикнометрические измерения, после прокаливания карбонатов при температуре 450—500° С в течение нескольких часов происходит их усадка и увеличение плотности на 0,3—0,5%.

2-4. НАНЕСЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КЕРН КАТОДА

Методы нанесения карбонатных покрытий должны обеспечивать высокую производительность и получение покрытия, однородного по толщине, плотности и шероховатости поверхности.

В последние годы наряду с развитием и совершенствованием ставших уже классическими методов нанесения с помощью пневматических пульверизаторов — распылителей и катафореза появились новые методы: центрифугирование, электростатический метод нанесения, изготовление покрытия из ленты (печатные катоды) и др.

Старейший способ нанесения покрытия — способ намазывания из суспензий в настоящее время применяется лишь для покрытия прямонакальных катодов и некоторых типов губчатых катодов.

Нанесение покрытия с помощью пульверизаторов-распылителей. Для нанесения покрытия с помощью распылителей используются суспензии порошка карбоната со связующим веществом (обычно нитроклетчаткой) в органических растворителях. Суспензия распыляется потоком сжатого воздуха на мелкие капли и наносится на керн катода. Вылетая из распылителя жидкими, капли теряют свои летучие компоненты и попадают на покрываемый катод загустевшими. Присутствие в них связующего вещества обеспечивает их сцепление с подложкой.

Этот метод гибок и универсален, так как с помощью изменения параметров процесса, т. е. состава суспензии, давления воздуха, геометрии сопла распылителя, расстояния до покрываемого предмета и других факторов, можно изменять параметры покрытия (плотность, толщину, шероховатость, сцепление с подложкой). Однако такая гибкость метода в то же время требует тщательной стабилизации и контроля параметров процесса.

В состав суспензии, кроме карбоната и связующего вещества, входят пластификаторы. Последние добавляются для увеличения пластичности и замедления скорости высыхания покрытия, так как пленка одной лишь нитроклетчатки дает при высыхании большую усадку, что приводит к отрыву покрытия от керна. В качестве пластификаторов применяют обычно такие нелетучие растворители, как диэтилоксалат, дибутилфталат и др. В качестве растворителей используются более летучие жидкости, например амилацетат, ацетон, метиловый спирт и т. п.

Обычно применяемые составы суспензий и методы их приготовления достаточно подробно описаны в [Л. 5]. В этой работе обращается особое внимание на необходимость перегонки растворителей, очистки нитроклетчатки, соблюдения рецептуры при приготовлении растворов связующего вещества и самой суспензии.

Несмотря на контроль за исходными веществами и процессом приготовления суспензии, могут наблюдаться случаи плохого сцепления карбонатного покрытия с катодом, а также осыпания и растрескивания покрытия во время обработки катода в приборе. Первый вид брака катодов, как правило, связан с присутствием воды в покрытии. Нитроклетчатка в присутствии воды теряет свои адгезионные свойства, а суспензия, содержащая воду, коагулирует.

Вода может попасть в покрытие в процессе распыления суспензии. Действительно, испарение растворителей в потоке сжатого воздуха вызывает сильное охлаждение капель суспензии, а после нанесения первого слоя и охлаждение поверхности покрытия [Л. 100]. Избыток влаги, находящийся в сжатом воздухе и в воздухе рабочего помещения, будет при этом конденсироваться на каплях суспензии и катодной поверхности, ухудшая механические свойства покрытия. На рис. 2-6 приведены кривые зависимости температуры струи от расстояния распылителя до покрываемой поверхности, полученные в одинаковых условиях для ряда обычных растворителей; кривые проходят через минимум, что объясняется смешиванием струи с окружающим воздухом.

Суспензии, богатые летучими растворителями, слишком сильно охлаждаются, что увеличивает опасность коагуляции нитроклетчатки. Суспензии, богатые мало-

летучими растворителями, плохо сохнут и требуют большого пути пролета в воздухе. Наилучшие результаты получают путем подбора различных компонентов [Л. 100].

Для получения хорошего покрытия необходимо стабилизировать состав растворителей, а также влажность и температуру сжатого воздуха, поступающего в распылитель, и воздуха рабочего помещения. Первый должен иметь температуру 20—22° С и достаточно низкую влажность (точка росы ниже —15° С); относительная влажность второго при той же температуре поддерживается в пределах 50—60%.

При уменьшении влажности несколько изменяются условия испарения растворителей суспензии. Увеличение влажности резко увеличивает опасность конденсации воды в покрытии. Для предотвращения этого явления карбонатный слой наносят на специально подогретые до 40—50° С керны.

Готовые суспензии целесообразно прове-

рять на устойчивость в отношении коагуляции и скорости осаждения частиц. Для этой цели можно использовать следующий способ. В узкий и длинный мерный цилиндр с плоским дном заливается суспензия, тщательно взбалтывается, отстаивается и измеряется высота образовавшегося осадка. Для удобства наблюдения суспензия обычно разбавляется смесью растворителей так, чтобы можно было четко определить границу между суспензией и плотным осадком карбоната [Л. 15, 22].

В зависимости от свойств суспензии могут наблюдаться два типа кривых зависимости высоты осадка от времени осаждения (рис. 2-7). Первый тип (кривая 1)

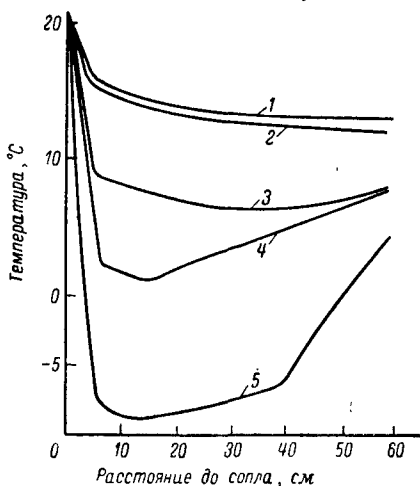


Рис. 2-6. Кривые охлаждения струи при комнатной температуре окружающей среды.

1 — бутилацетат; 2 — вода; 3 — этиловый спирт; 4 — смесь: ацетон 30%, этиловый спирт 35%, бутилацетат 35%; 5 — ацетон.

характерен для неустойчивых, легко коагулирующих суспензий. Такая суспензия быстро образует желеобразную массу, резко отделенную от светлой полосы растворителей в верхней части цилиндра. Затем объем массы медленно уменьшается, а высота столба растворителя увеличивается. Второй тип (кривая 2) характерен для нормальной устойчивой суспензии, в которой осадок

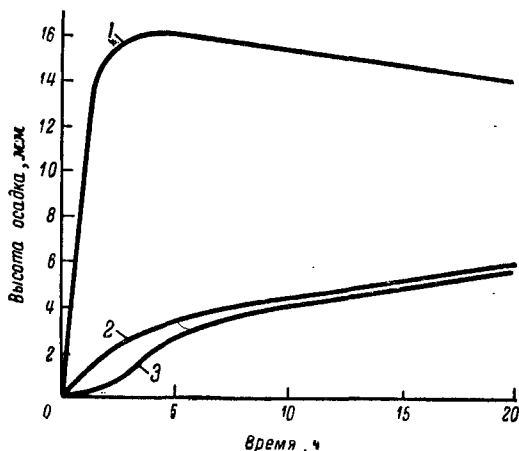


Рис. 2-7. Проверка устойчивости суспензии.
Изменение высоты осадка во времени.

1 — неустойчивая суспензия; 2 — устойчивая суспензия; 3 — суспензия, крупные частицы которой были отделены седиментацией.

образуется за счет медленного естественного осаждения частиц на дно сосуда. Между этими двумя типами кривых могут наблюдаться любые промежуточные кривые. Это обусловлено тем, что в разбавленных суспензиях может идти частичная коагуляция с образованием быстро осаждающихся агрегатов частиц. Причиной полной или частичной коагуляции могут быть загрязнения карбонатов щелочами или кислотами, загрязненность и повышенная кислотность растворителей нитроклетчатки, присутствие в суспензии воды и др.

Описанный метод не позволяет выявить эти причины, но с его помощью можно легко определить пригодность суспензии для работы: если кривая осаждения лежит левее и выше эталонной кривой, установленной

по опыту работы при стандартной методике контроля, то суспензию применять нельзя.

Кривая 3 показывает осаждение устойчивой суспензии карбоната, из которого методом седиментации были удалены наиболее крупные частицы (более 2 мкм). Такие суспензии не требуют длительного размола, размещения в бачке распылителя и не дают осадка в сопле пистолета-распылителя.

На параметры покрытия (прочность сцепления, плотность, толщина, шероховатость) влияют такие легко регулируемые условия процесса нанесения покрытия, как геометрия узла распылителя (рис. 2-8), т. е. величина отверстия рабочего сопла, положение иглы, величина отверстия воздушного сопла, их форма и взаимное расположение, давление воздуха, расстояние между распылителем и катодом, число проходов катода мимо распылителя, скорость движения катодов и время между проходами, в течение которого ведется подсушка покрытия.

Величина отверстия рабочего и воздушного сопла, их взаимное расположение и давление воздуха определяют отношение количества последнего к количеству распыляемой суспензии, степень размельчения ее капель, а также начальную скорость движения частиц. Поэтому геометрия узла распылителя и давление воздуха должны быть правильно выбраны и тщательно контролироваться во время работы.

Опытным путем установлено, что при обычной форме деталей узла распылителя хорошие условия распыления можно обеспечить при диаметре отверстия сопла 0,1—0,2 мм и размерах узла распылителя, показанных на рис. 2-8. С увеличением диаметра отверстия сопла увели-

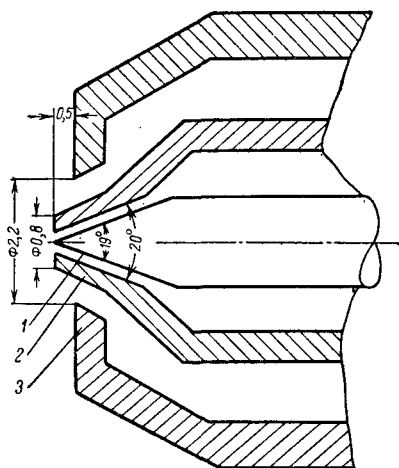


Рис. 2-8. Узел распыления.
1 — игла; 2 — рабочее сопло; 3 — воздушное сопло.

чивается производительность распылителя (количество распыляемого вещества в единицу времени), но ухудшается степень размельчения капель суспензии и увеличивается неоднородность покрытия. Максимальный размер сопла, который можно использовать, но только для нанесения рыхлых пористых покрытий (плотность $0,8—1,2 \text{ г/см}^3$), равен $0,25—0,3 \text{ мм}$.

При работе распылителя струя воздуха, выходя из воздушного сопла, создает зону разрежения перед рабо-

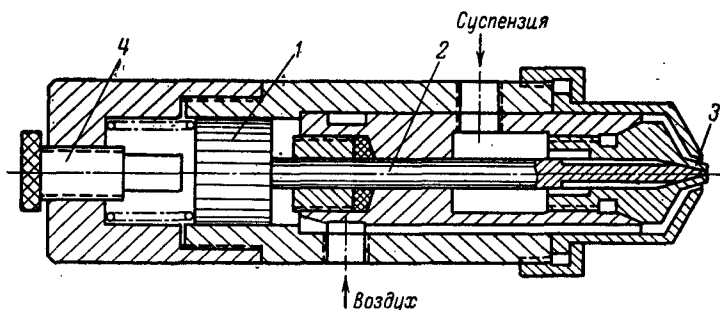


Рис. 2-9. Распылитель.

1 — поршень; 2 — игла; 3 — сопло; 4 — винт регулировки положения иглы.

чим соплом. Величина этого разрежения зависит от давления воздуха и геометрии узла распылителя. Распылитель работает устойчиво в том случае, если рабочее сопло несколько выдвинуто из воздушного сопла. Одним из факторов, нарушающих стабильную работу пульверизатора, является засорение сопла частицами карбоната и образование подсохшей корочки на его торцевой поверхности. Влияние этих недостатков снижается при тщательном изготовлении головки распылителя и использовании устойчивых суспензий с мелкозернистым карбонатом. Для удаления корочки, образовавшейся на торцевой поверхности сопла, служит игла. Она должна быть хорошо заточена и пришлифована к внутренней поверхности сопла и выступать из него на $0,3—0,5 \text{ мм}$. Игла также служит для регулировки сечения сопла за счет точного и воспроизводимого перемещения иглы. На рис. 2-9 приведен распылитель, в котором в отличие от обычных образцов распылителей отсутствуют рычаги и оси механизма перемещения иглы. Воздух из сети по-

дается с помощью обычного или магнитного (на автоматах) крана одновременно в головку распылителя и в камеру с поршнем (1), жестко связанным с иглой (2). Давлением воздуха поршень с иглой перемещается в крайнее положение и открывает сопло распылителя (3). Распылители такой конструкции при тщательном изготовлении не требуют какой-либо регулировки и настройки, кроме регулировки положения иглы с помощью винта (4).

Рассмотрим теперь влияние остальных факторов на качество покрытия. Влияние давления воздуха в сети на давление торможения¹ в зоне покрытия и распределение вещества в струе обследовалось В. С. Пархоменко [Л. 16]. На рис. 2-10 приведены кривые распределения по сечению струи давления торможения и количества карбоната. Рисунок показывает, что эти кривые почти одинаковы. Поскольку давление торможения

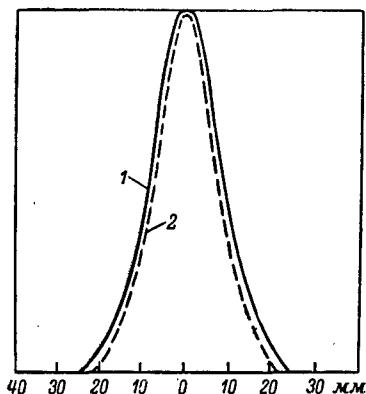


Рис. 2-10. Распределение давления торможения и количества карбоната по сечению струи (относительные единицы).

1 — давление воздуха; 2 — количество карбоната.

определяется скоростью потока, то это может означать, что карбонат распределен равномерно по всему сечению воздушной струи и его количество, наносимое на поверхность катода, определяется только скоростью движения воздуха в данном сечении струи.

На рис. 2-11 приведена кривая изменения давления торможения в центре струи с расстоянием от распылителя. Кривая показывает, что скорость потока, а вместе с ним и давление резко падают на расстоянии от распылителя, равном всего 30—40 мм. Оценка скорости движения воздуха по этим данным показывает, что в первой зоне на расстоянии до 40 мм она может быть порядка

¹ Давление, измеряемое манометром, входное отверстие которого расположено перпендикулярно потоку.

нескольких сотен метров в секунду, а на расстояний 120—150 мм приближается к нескольким десяткам метров в секунду. Если покрытие производится в первой зоне, то частицы попадают на покрываемую поверхность с большой скоростью и происходит уплотнение слоя. При нанесении покрытия во второй зоне происходит просто осаждение и закрепление частиц на покрываемой поверхности.

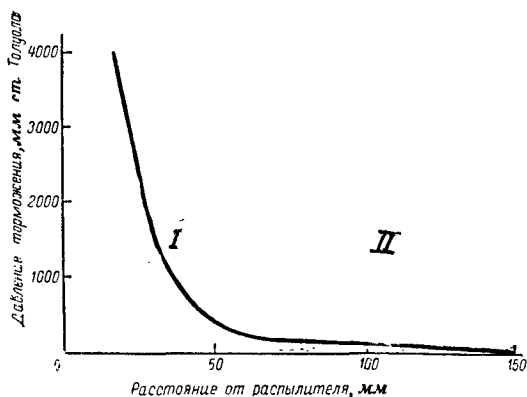


Рис. 2-11. Зависимость давления торможения в центре струи от расстояния до распылителя.

На рис. 2-12 и 2-13 приведены кривые изменения плотности и шероховатости покрытия в зависимости от расстояния между пистолетом-распылителем и рамкой с кернами при различных давлениях воздуха и диаметре сопла пульверизатора. Увеличение давления воздуха и приближение пистолета к рамке сначала ведет к увеличению плотности и уменьшению шероховатости покрытия до некоторого предела, определяемого размером частиц карбоната. При дальнейшем уменьшении расстояния шероховатость снова увеличивается, появляется бугристость и волнистость. При этом плотность покрытия не увеличивается, а покрытие легко скалывается и растрескивается. Это связано с тем, что при уменьшении расстояния капли суспензии не успевают подсыхать и на поверхности образуется сплошной растекающийся слой. Этот эффект усиливается также при увеличении диа-

метра сопла (рис. 2-13, пунктирная кривая), уменьшении скорости перемещения распылителя по отношению к рамке, уменьшении интервалов между проходами и при плохом распылении суспензии (крупные капли).

Таким образом, для увеличения однородности покрытия необходимо обеспечить, кроме стабильной работы распылителя и высокой скорости движения частиц в зоне покрытия, тонкое распыление суспензии (желательно

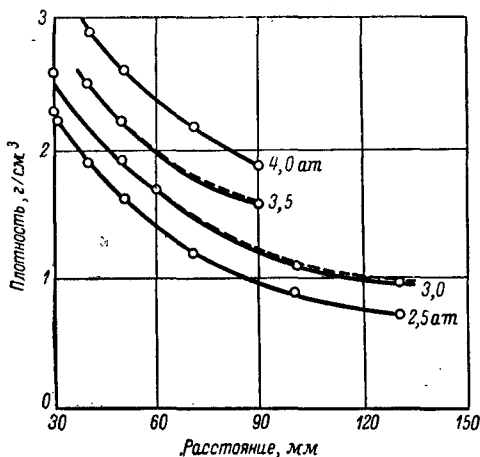


Рис. 2-12. Зависимость плотности покрытия от расстояния между пульверизатором и рамкой (толщина покрытия 25—30 мкм).

— покрытие при диаметре сопла 0,12 мм ;
 --- покрытие при диаметре сопла 0,25 мм .

до отдельных частичек карбоната), малое количество вещества, наносимого за каждый проход, и сушку покрытия между проходами. Это достигается за счет уменьшения диаметра сопла, увеличения скорости перемещения распылителя относительно рамки с катодами, увеличения интервалов между проходами.

Обычно шероховатые, рыхлые карбонатные покрытия (шероховатость 15—20 мкм , плотность 0,8—1,2 г/см^3 , толщина слоя 60—80 мкм) наносятся на полуавтоматах, имеющих скорость перемещения распылителя 0,1—0,2 м/сек , за 6—8 проходов, т. е. по 10 мкм за проход.

Для нанесения однородных и в особенности тонких (15—25 мкм), плотных (до 2,8 г/см^3) и гладких покрытий

необходимо другое оборудование, которое позволило бы наносить слой за 50—100 проходов. На рис. 2-14 показан общий вид такого полуавтомата. Он отличается от обычно используемых машин высокой скоростью перемещения рамки с катодами относительно распылителя (до 0,8 м/сек), программирующим устройством, задающим взаимное расположение рамок с катодами и распылителя, и печью для подсушки катодов в процессе

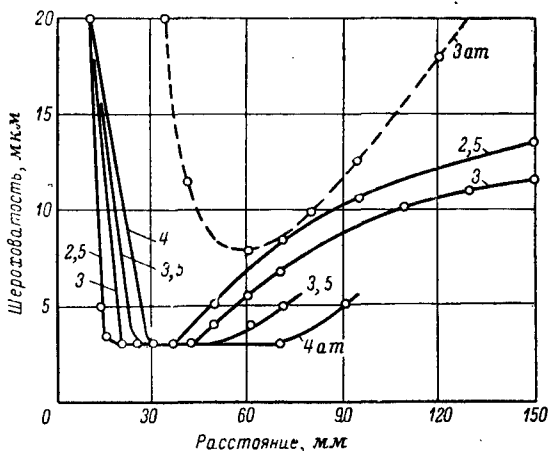


Рис. 2-13. Зависимость шероховатости покрытия от расстояния между пульверизатором и рамкой (толщина покрытия 25—30 мкм).

— покрытие с диаметром сопла 0,12 мм;
 - - - - - покрытие с диаметром сопла 0,25 мм.

покрытия. Этот полуавтомат позволяет осуществлять покрытие катодов с высокой точностью и воспроизводимостью [Л. 17].

Для увеличения однородности покрытия было также предложено использовать только центральную зону струи распылителя, в которой скорость движения частиц по сечению одинакова (см. рис. 2-10). Покрытие наносится на неподвижный торцевой катод малого диаметра, расположенный в центре струи распылителя на расстоянии 150 мм. Между распылителем и катодом установлен диск со щелью, вращающийся со скоростью 150 об/мин и периодически прерывающий процесс покрытия. Слой толщиной 12,5 мкм наносится за 120 проходов [Л. 19].

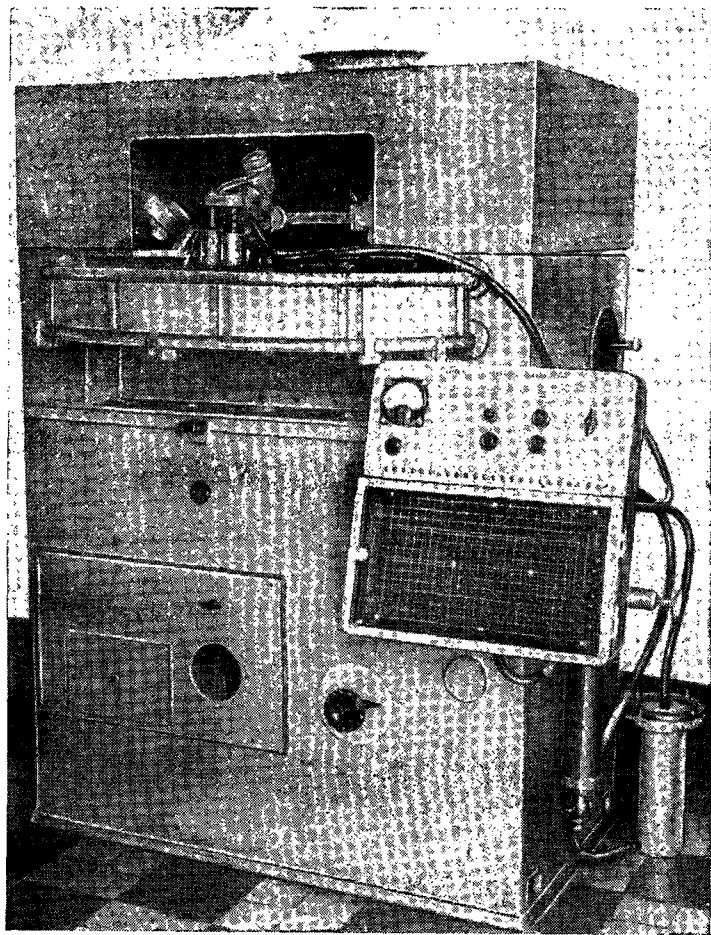


Рис. 2-14. Полуавтомат с программным управлением для нанесения карбонатных покрытий.

Уплотнение покрытия и повышение его однородности можно получить, если наносить покрытие на катоды, расположенные по периферии центрифуги, из распылителя, находящегося в центре вращения [Л. 20].

Технологический процесс изготовления катодов с тонким и плотным покрытием включает в себя, кроме разобранных выше условий нанесения покрытий, еще два

элемента, предупреждающие скол и растрескивание плотного покрытия во время обработки катодов в приборе. Это — предварительная прокалка карбоната и покрытие керна катода тонкой никелевой губкой. Последнее осуществляется за счет напыления на никелевый kern слоя оксалата никеля $\text{Ni}(\text{COO})_2$ толщиной 4—7 мкм с последующим восстановлением его в водороде при 950° С в течение 10 мин [Л. 21].

Использование суспензий с летучими органическими растворителями требует, чтобы процесс покрытия катодов проводился в вытяжных шкафах, через которые проходит воздух из рабочего помещения. Этот воздух должен содержать минимальное число посторонних частиц.

Обычный лабораторный воздух содержит в одном литре до 1,5—2 тыс. пылинок размером в несколько микрон. В помещениях с кондиционированным и хорошо очищенным воздухом количество пылинок снижается в 10—20 раз (до 50—100 шт/л). Дальнейшее снижение запыленности воздуха в помещениях, даже при очень хорошей системе очистки воздуха, затруднено из-за присутствия в них источников пыли — людей и оборудования. Поэтому более целесообразно вести процесс покрытия катодов в изолированных от рабочих помещений герметичных камерах и установках, в которые подается под небольшим избыточным давлением очищенный воздух. На рис. 2-15 показан комплект такого оборудования, предназначенный для покрытия торцевых катодов малого диаметра (до 2 мм), состоящий из установки покрытия катодов, закрытых столов и вентиляционного шкафа для очистки и подачи воздуха в рабочую камеру установки и столы. Система очистки воздуха обеспечивает уменьшение содержания пыли еще в 10—20 раз.

Нанесение покрытия методом катафореза. Этот метод основан на принципе переноса электрически заряженных частиц суспензии и осаждения их на kern катода под влиянием приложенной разности потенциалов между kernом катода и вторым электродом, роль которого может выполнять металлическая стенка сосуда.

Процесс осуществляется в ваннах, приспособленных для покрытия катодов той или иной формы и имеющих мешалки для перемешивания суспензии. Для катафореза используются суспензии тройного карбоната в полярных растворителях (метанол и ацетон) с добавкой раствора

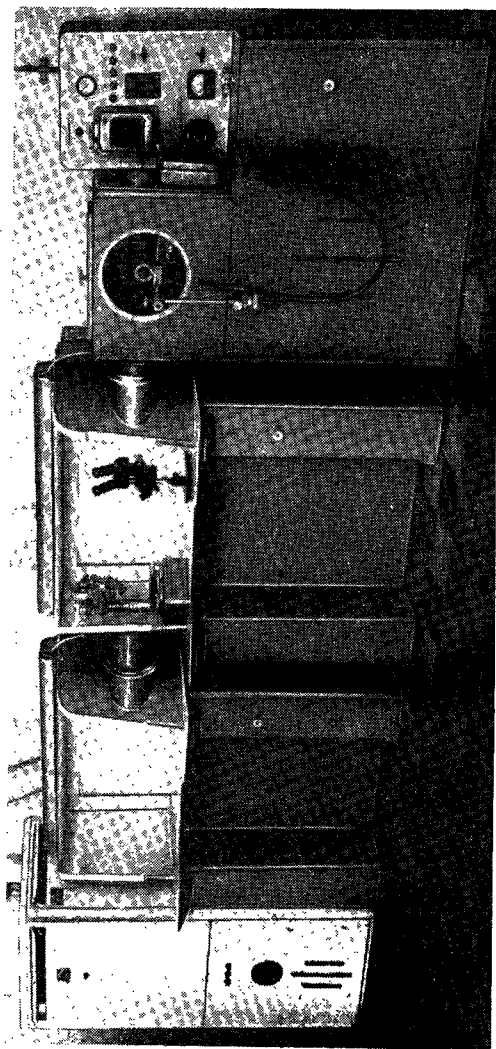


Рис. 2-15. Комплект оборудования для покрытия катодов в обеспыленном воздухе.

нитроклетчатки в качестве связующего вещества. Полученные покрытия имеют толщину 30—50 мкм и плотность 1,4—2 г/см² [Л. 5].

Во время приготовления суспензии карбонат и примеси, содержащиеся в нем, частично растворяются в жидкости и диссоциируют, образуя ионы, что обеспечивает появление заряда на поверхности частиц и некоторое повышение электропроводности суспензии по сравнению с чистыми растворителями. Таким образом, в суспензии существует два рода частиц, способных переносить заряд при наложении поля — частицы карбоната и ионы. Поэтому в катафорезном процессе одновременно происходит перенос частиц карбоната и электролиз дисперсионной среды с переносом ионов.

В процессе катафореза неизбежно выделение водорода, пузырьки которого захватываются покрытием; при этом появляются дефекты покрытия (кратеры, плохое сцепление с керном — скол). Выделение водорода усиливается при увеличении электропроводности суспензии и степени ее загрязненности. В связи с этим к качеству исходных веществ для приготовления суспензий предъявляются жесткие требования. Растворители тщательно перегоняются, тройной карбонат отмывается от примесей и прокаливается, нитроклетчатка тщательно сушится и промывается. Готовые суспензии должны иметь низкую электропроводность (меньше $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и малую концентрацию ионов водорода [Л. 23].

По мере осаждения слоя возрастает общее сопротивление ванны и скорость процесса падает. Поэтому для нанесения толстых покрытий с достаточной скоростью необходимы высокие напряжения, а это ведет к кратерообразованию и сколам. Для устранения этого недостатка целесообразно применять режим покрытия, при котором поддерживается постоянное значение тока, протекающего через ванну, а напряжение растет со временем [Л. 24]. Как в режиме стабилизированного тока, так и в режиме постоянного напряжения покрытие толщиной 30—50 мкм наносится, обычно, за несколько секунд.

Для уменьшения выделения водорода во время процесса катафореза М. Ю. Горина и В. С. Пархоменко предложили два приема. Первый прием заключается в подаче на катафорезную ванну импульса положитель-

ной полярности перед прямым катодорезным импульсом, второй — в быстром вращении катода перед началом катодорезного процесса. Оба приема пассивируют поверхность керна катода и уменьшают выделение водорода во время процесса.

Для покрытия цилиндрических и торцевых катодов методом катодореза используются специальные станки-

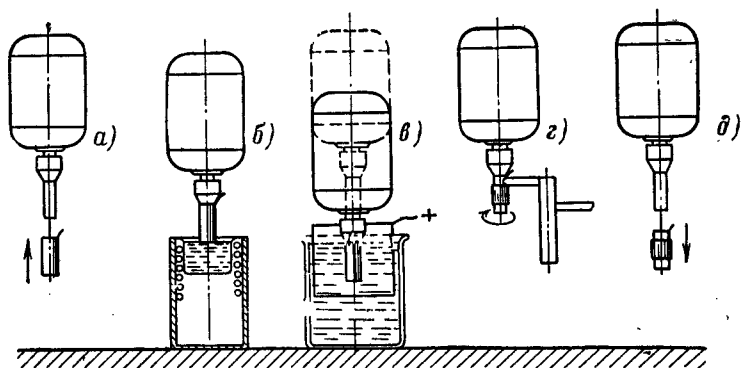


Рис. 2-16. Схема процесса для покрытия цилиндрических катодов методом катодореза.

а — одевание катода; б — герметизация нижней части катода в ванне с парафином; в — покрытие катода; г — зачистка; д — съем катода с оправки.

полуавтоматы [Л. 5, 28]. Схема процесса покрытия цилиндрических катодов на одном из станков показана на рис. 2-16.

Характерным для этого процесса является последовательное перемещение катода от ванны с расплавленным парафином к сосуду с суспензией и далее к ножам для зачистки покрытия. Оправка, на которую надевается катод, крепится непосредственно на оси маленького электродвигателя, который может передвигаться в нужном направлении. Сбрасывание излишков оксида осуществляется после извлечения катода из суспензии путем быстрого раскручивания его при помощи электродвигателя до скорости 2 000—4 000 об/мин. Механическая зачистка концов катода осуществляется при помощи двух специальных стальных ножей.

Технологический процесс катодорезного покрытия торцевых оксидных катодов несколько иной. Для покрытия торцевой части катода последний помещается на

расстоянии примерно 1 мм от уровня суспензии. При помощи маленького цилиндра с поршнем, находящегося в суспензии, поднимается ее уровень. Получается мениск, в результате чего образуется контакт суспензии с торцом катода. Осадок образуется либо на неподвижном, либо на равномерно движущемся в горизонтальной плоскости катоде (мениск движется вместе с катодом). После поднятия и отрыва катода от суспензии его необходимо быстро раскрутить до скорости 2 000—4 000 об/мин,

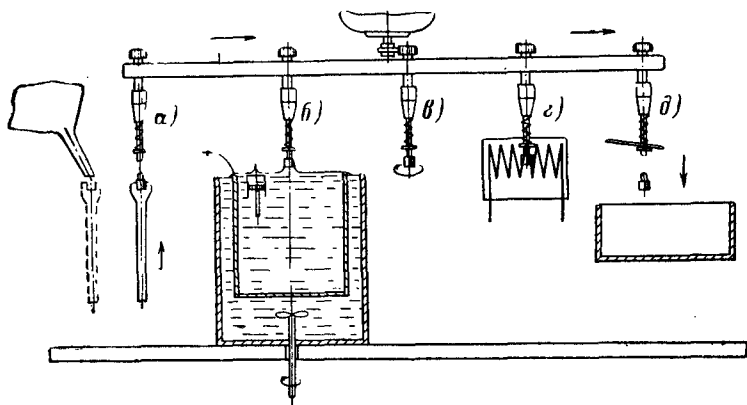


Рис. 2-17. Схема процесса покрытия торцевых катодов методом катафореза.

а — подача катода из бункера в лунку толкателя и надевание на оправку; б — покрытие катода; в — сбрасывание излишков оксида; г — просушка катода; д — съём катода с оправки.

чтобы сбросить излишки оксида и обеспечить гладкую поверхность покрытия. На рис. 2-17 показаны основные детали автомата и схема технологического процесса покрытия катодов.

Автоматическая установка для покрытия катодов описана также в [Л. 30]. Эта установка осуществляет захват керн катода, погружение его в ванну с суспензией, процесс катафореза, смывку избытка суспензии и сушку. Процесс можно повторять 2 раза. Полученный таким образом двойной слой не растрескивается во время обработки катода в приборе.

Для нанесения методом катафореза покрытия на крупные цилиндрические катоды предложена установка, схематическое устройство которой показано на рис. 2-18.

Вращающийся катод (1) опускается в ванну (2), в которой поддерживается постоянный уровень суспензии. Паста распределяется на поверхности катода роликом (4), вращающимся с окружной скоростью, меньшей скорости вращения катода. Избыток пасты сдувается воздушной струей (3). При катафорезе между роликом и катодом прикладывается разность потенциалов [Л. 29].

Электростатический метод. Электростатический метод нанесения покрытия широко используется в технике окраски. Наносимое вещество распыляется пульверизатором, центробежным распылителем или каким-либо другим способом. Образовавшиеся капли под действием электрического поля перемещаются к катоду и закрепляются на нем с помощью связующего вещества, при этом практически все распыляемое вещество осаждается на покрываемую поверхность. Недостатком этого метода является

необходимость создания сложного оборудования с большими размерами камер и высоким напряжением между распылителем и покрываемой деталью [Л. 31]. Лабораторная установка для покрытия катодов электростатическим методом описана в [Л. 25]. Рациональный выбор конструкции распылителя, состава суспензий и режима покрытия позволил получить относительно гладкие карбонатные слои толщиной 15 мкм и шероховатостью поверхности до 7 мкм. По результатам работы авторы делают вывод о том, что электростатический метод дает экономию карбоната, но качество поверхности слоя ниже, чем при нанесении покрытия методом пульверизации.

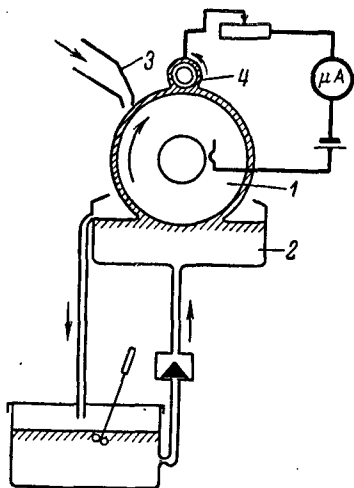


Рис. 2-18. Схема установки покрытия крупногабаритных катодов методом намазки и катафореза.

1 — катод; 2 — ванна; 3 — воздух;
4 — ролик.

Более высокая однородность покрытия может быть получена при относительно небольших напряжениях, если установить между катодом и распылителем сетку, на которую подается положительный относительно катода потенциал [Л. 32].

Метод центрифугирования. В основе этого метода лежит использование ускоренного осаждения зерен карбоната из суспензии с помощью центрифуги, при этом получается очень гладкая поверхность слоя, поскольку в процессе нанесения в последнюю очередь оседают наиболее мелкие частицы карбоната [Л. 33].

Для осаждения готовится суспензия мелкозернистого тройного карбоната обычного состава 50:45:5 (BaSrCa)CO₃ в этилацетате (концентрация карбоната 0,15 г на 210 см³ растворителей). Катод помещается на подставку и устанавливается в центрифуге. Стакан заполняется суспензией до заданного уровня. Высота уровня суспензии и концентрация карбоната в ней определяют вес осадка на катоде. После центрифугирования в течение нескольких минут при ускорениях от 160 до 4000 g жидкость из сосуда отсасывается и держатель с катодом вынимается. На торцевой поверхности катода получается очень гладкое покрытие с шероховатостью до 4 мкм, но относительно невысокой плотности 1—1,2 г/см³.

Печатные катоды. В 1957 г. был предложен новый метод изготовления оксидных катодов, по которому эмиттирующий слой изготавливается сначала в виде тонкой пленки из стандартной смеси карбонатов щелочноземельных металлов и связующего вещества, а затем закрепляется на керне катода тем или иным способом [Л. 35—38].

Испытание таких катодов показало, что они выделяют меньше газов и имеют меньшую скорость испарения во время разложения карбонатов и активирования. Эмиссионные характеристики катодов не отличаются от характеристик обычных катодов. Катодная пленка однородна по плотности и толщине, может храниться в виде рулонов и в любое время готова для наклейки на керн катода. Пленка должна обладать следующими свойствами:

- а) легко наклеиваться на поверхность любой формы;
- б) не содержать отравляющих катод веществ;

в) не претерпевать каких-либо особых изменений (по сравнению с обычными катодами) в процессе разложения карбоната и при тренировке электровакуумных приборов;

г) обеспечивать такие же эмиссионные характеристики катодов, как и обычное покрытие.

Пленка должна содержать возможно малое количество пластического материала, быть достаточно прочной и жесткой, поддаваться механической обработке. Выбор органических смол, которые удовлетворяли бы этому требованию, весьма ограничен. Большинство полимеров, известных как хорошие пленкообразователи, не может быть использовано, потому что при их термическом разложении образуется большое количество нелетучих соединений и нежелательных в вакуумном приборе веществ.

Хотя нитроцеллюлоза частично отвечает указанным выше требованиям, она все же при разложении выделяет вещества (окислы азота, воду, окись углерода, углерод и смолы), которые могут оказаться нежелательными. Кроме того, нитроцеллюлозная пленка становится хрупкой и жесткой при длительном хранении и под воздействием света.

Наиболее удобно использовать для эмиттирующей ленты полиметакрилаты. При их нагревании происходит разрыв молекулярных цепочек и деполимеризация с образованием мономерных эфиров, которые при температурах обработки приборов превращаются в газообразные продукты.

В табл. 2-5 приведены данные, характеризующие способность полиметакрилатов деполимеризоваться, становиться хрупкими, а также точки кипения мономерных эфиров соответствующих смол. Данные в третьей колонке были получены путем измерения количества образовавшихся мономеров при нагревании их в вакууме до 250°C в течение 100 мин. Из таблицы видно, что поли-*n*-бутилметакрилат разлагается наиболее полно до своего мономера. Точки кипения различных мономеров также приведены в табл. 2-5. Все мономеры, в том числе и мономер поли-*n*-бутилметакрилата, являются жидкостями и их точки кипения лежат ниже принятой для обезгаживания приборов температуры. Хрупкость полимеров уменьшается с увеличением длины алкильной группы.

Свойства полиметакрилатов

Полимер	Общая формула $\begin{array}{c} \text{COOR} \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C}-)_n-\text{R}, \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ где R равно:	Степень дисполи- меризации в % при на- гревании до 250°С в вакууме в тече- ние 100 мин	Температура появ- ления хрупкости, °С	Точка кипения моно- мера, °С
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11	91	100
Полиэтилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	13,5	50	117
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	23,5	37	141
Полиизопропилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15,5	—	127
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50	17	163
Полиизобутилметакрилат (CH ₃ в положении α)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	19	—	155
Поли- <i>n</i> -амилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	31	3	—

Для изготовления пленок используется метод литья, который заключается в том, что жидкая смесь, содержащая растворитель, наполнитель, связующее (6% по отношению к нормальному тройному карбонату) и пластификатор, наносится на специальную пленку-подложку, в качестве которой используется бумага или полиэтилен. Последний обеспечивает наибольшую чистоту и легкость отделения «эмиттирующей ленты».

Эмиттирующая лента хранится на полиэтиленовой подложке в виде рулонов. Она имеет толщину $40 \pm \pm 2,5$ мкм, плотность $1,8 \text{ г/см}^3$ и шероховатость поверхности до 2 мкм.

Эмиттирующая лента может быть закреплена на поверхности катода холодным способом или при нагревании. Техника закрепления ленты на керне катода заключается в следующем: сначала вырубается участок эмиттирующей ленты (снятой с ленты-подложки) желаемой

формы, затем заготовка накладывается на поверхность керна и прижимается к ней под небольшим давлением. Этот процесс может проводиться без нагрева, если лента наносится на губчатую поверхность или при нагреве до 100°C в случае очень гладкой поверхности никелевого керна.

При другом способе закрепления ленты используется соответствующий растворитель, обеспечивающий необходимое сцепление между эмиттирующей лентой и никелевым керном. В этом случае предварительное отделение ленты от пленки-подложки не является необходимым: оно происходит автоматически после того, как между лентой и керном катода образуется достаточное сцепление [Л. 37].

Преимуществом таких печатных катодов является хорошая равномерность по толщине и плотности покрытия, а также гладкая поверхность. Эти параметры легко регулируются в процессе изготовления катодов. Одним из недостатков метода является необходимость применения сложного оборудования для вырубки эмиттирующей ленты и закрепления ее на кернах катодов, а также неоднородность температуры и эмиссии катода на стыке краев ленты. Для устранения этого недостатка предложено вырубать лоскут ленты в виде ромба и тогда линия стыка равномерно распределяется по поверхности керна в виде спиральной линии [Л. 41].

Способ печати в последние годы активно совершенствуется и начинает применяться для нанесения не только покрытий на катоды различных форм и размеров, но также и порошков металлов на стекло и керамику [Л. 42, 43].

Методы получения карбонатов непосредственно на керне катода. В одном из вариантов этого метода мелкодисперсная суспензия гидроокисей щелочноземельных металлов распыляется из пистолета в атмосфере углекислого газа; гидроокиси превращаются в карбонаты непосредственно в струе и мелкие кристаллики последних осаждаются на поверхности керна катода (толщина покрытия 7—15 $\mu\text{м}$). Катод после покрытия сушится и дополнительно обдувается углекислым газом [Л. 39].

В другом варианте описывается способ образования карбонатов на поверхности катода при электролизе раствора бикарбонатов [Л. 40].

Какие-либо сведения о практическом применении этих способов для покрытия катодов в литературе отсутствуют.

Сравнительная оценка различных способов нанесения покрытия. Среди всех рассмотренных выше методов нанесения карбонатных покрытий на керны катодов наиболее распространены методы пульверизации, катафореза и «печати».

Первый метод наиболее гибок и универсален, он позволяет наносить покрытия различной плотности, толщины, шероховатости. Разработка соответствующего инструмента, оборудования и технологии нанесения позволили достаточно хорошо стабилизировать процесс покрытия катодов и обеспечили получение наиболее плотных (до $2,8 \text{ г/см}^3$) и тонких (15—25 мкм) покрытий.

Метод катафореза наиболее широко используется для нанесения покрытий на керны прямонакальных катодов, а после разработки специального оборудования он начал использоваться и для покрытия кернов катодов косвенного накала. Метод обеспечивает воспроизводимость и высокое качество покрытий при массовом производстве катодов.

«Печатные» катоды позволяют получать покрытия, равномерные по толщине и плотности. Однако для нанесения покрытий на керн катода необходимо сложное специальное оборудование, что делает целесообразным использование этого метода только в массовом производстве.

Из остальных методов используется (только для нанесения покрытий на торцевые катоды) метод центрифугирования. Этот метод не обладает особыми преимуществами перед методами распыления и «печати» в отношении параметров покрытия и производительности процесса.

2.5. ОБЕЗГАЖИВАНИЕ И АКТИВИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

Оксидный катод как термоэлектронный эмиттер, по существу, создается в процессе вакуумной обработки: во время откачки и тренировки прибора в результате процессов превращения карбонатов в окислы щелочно-земельных металлов и активирования оксидного слоя.

Эти процессы включают в себя диссоциацию карбонатов, реакции взаимодействия углерода, остающегося после разложения связующего вещества, с окислами щелочно-земельных металлов, реакции материала керна или присадок к нему с оксидным слоем, образование твердых растворов окислов, их испарение и др.

Параллельно с указанными процессами и даже немного ранее их должны идти процессы удаления газов из вакуумного прибора и его деталей. Состав и давление этих газов играют важную роль, поскольку они оказывают определенное влияние на процесс активирования катода.

Разнообразие применяемых материалов и конструкций вакуумных приборов, большое различие в условиях работы катодов, необходимость вести все указанные процессы по возможности быстро не позволяют решить задачу об оптимальных режимах обезгаживания и активирования оксидных катодов в общем виде. Однако возможны частные решения этой задачи применительно к конкретным типам катодов и электровакуумных приборов.

Обезгаживание катода начинается с разложения связующего вещества, которое служило для закрепления карбонатного покрытия на керне катода. Этот процесс идет при относительно низких температурах $150\text{--}300^\circ\text{C}$, т. е. во время первого обезгаживания оболочки и арматуры прибора путем прогрева его под печью. Связующее вещество разлагается на легко удаляющиеся газообразные продукты и больший или меньший углеродный остаток. Белое до этого покрытие становится серым. Затем обезгаживается внутренняя арматура приборов и начинается разложение карбонатов.

На рис. 2-19 приведена температурная зависимость давления диссоциации карбонатов щелочноземельных металлов [Л. 10, 48].

Наиболее низким давлением диссоциации обладает карбонат бария. В зависимости от давления CO_2 температура его разложения может меняться от 850°K ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-5}$ мм рт. ст.) и до 1100°K ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-1}$ мм рт. ст.). Поскольку разложение двойных и тройных карбонатов, несмотря на то, что они паходятся в виде твердых растворов, протекает для каждого карбоната раздельно [Л. 49], то данными рис. 2-19 можно вос-

пользоваться для выбора режима разложения карбонатного покрытия.

Процесс разложения карбонатов ведется в вакууме с непрерывным удалением выделяющихся газообразных продуктов. В том случае, если скорость откачки газов

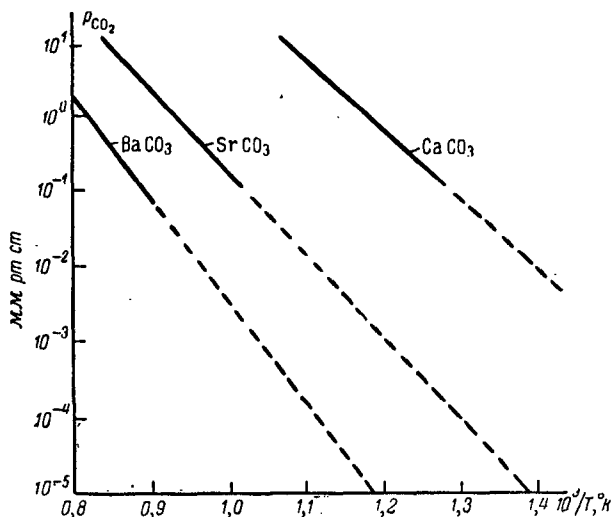


Рис. 2-19. Зависимость давления диссоциации карбонатов щелочноземельных металлов от температуры.

значительно выше скорости их выделения, скорость процесса обезгаживания покрытия w_{CO_2} ($\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$) определяется давлением двуокиси углерода p_{CO_2} (мм рт. ст.) [Л. 3] и может быть определена с помощью уравнения

$$w_{\text{CO}_2} = 5,8 \cdot 10^{-2} p_{\text{CO}_2} \sqrt{\frac{M}{T}}. \quad (2-5)$$

Величина последнего множителя при температуре около 1000°K равна примерно 0,2; поэтому уравнение (2-5) можно записать приближенно так:

$$w_{\text{CO}_2} \approx 10^{-2} p_{\text{CO}_2}. \quad (2-6)$$

Это уравнение с помощью графиков рис. 2-19 позволяет определить минимальное время разложения карбо-

натов при заданной температуре. Расчет показывает, что обычное покрытие, содержащее $2 \cdot 10^{-3}$ г/см² двуокиси углерода, может перейти в окислы при температуре 1 000° К за 100 сек, а при 1 100° К всего за 1 сек. Реальное время обезгаживания катода обычно несколько выше, поскольку скорость откачки выделяющихся газов не всегда значительно больше скорости их выделения и обезгаживание внутренних частей покрытия затруднено, особенно в случае плотных карбонатных покрытий, имеющих малую пористость [Л. 50]. Следует иметь в виду, что разложение карбонатов в высоком вакууме может идти при достаточно низких температурах. Поэтому длительный прогрев прибора с целью обезгаживания арматуры и оболочки при температуре выше 800° К обычно сопровождается частичным разложением карбонатов с образованием окислов в поверхностном слое покрытия. Если в дальнейшем имеет место выделение газов из деталей прибора, то возможно их взаимодействие с окислами щелочноземельных металлов и отравление катода. Это обстоятельство требует возможно более полного обезгаживания всех элементов арматуры и оболочки прибора до обезгаживания катода.

Наиболее целесообразно вести процесс обезгаживания катода при температуре 900—1 000° К и вакууме 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. и заканчивать его прогревом катода при 1 100° К. При этом процесс обезгаживания идет плавно без разрушения покрытия и выбросов из него отдельных частиц, а следовательно, и без значительных потерь активного вещества [Л. 51]. Допустимы и более жесткие режимы обезгаживания при температурах 1 100—1 200° К, но при этом время выдержки катода должно быть жестко регламентировано.

Следует заметить, что карбонатное покрытие и связующие вещества, применяющиеся для его закрепления на керне катода, выделяют во время разложения много газов, в том числе и таких, которые могут окислять поверхность деталей приборов (CO₂, NO₂, NO, H₂O и др.) [Л. 44] и, следовательно, затруднять их обезгаживание и приводить к отравлению катода во время работы. Для уменьшения вредного влияния газов, выделяющихся при разложении связующего вещества, целесообразно использовать вместо нитроклетчатки поливиниловый спирт или поли-*n*-бутилметакрилат. Последний особенно удо-

бен, так как разлагается при температуре $200\text{--}500^{\circ}\text{C}$ с выделением мономера и не дает углеродного остатка в покрытии [Л. 44].

Для тех же целей можно проводить нагревание катодов после покрытия в муфельных печах при $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ в течение $5\text{--}15$ мин, при этом нитроклетчатка полностью разлагается, а углеродный остаток сгорает. Образовавшаяся при отжиге пленка окиси никеля восстанавливается в водороде при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ за $15\text{--}30$ мин. Катоды, обработанные таким образом, не дают во время обезгаживания налетов на деталях прибора [Л. 45].

Предложен способ предварительного обезгаживания катода, в котором с целью защиты покрытия в процессе переноса на его поверхность наносится слой цетилового спирта [Л. 46].

Для предупреждения окисления деталей во время обезгаживания катода предлагается также проводить разложение карбонатов непосредственно в приборе, пропуская через него поток водорода. Затем некоторое время пропускается азот и прибор откачивается. На поверхности деталей прибора не заметно налетов, а эмиссионные характеристики катодов, обработанных таким образом, лучше, чем катодов, обработанных обычным способом. Отмечен лишь несколько меньший срок службы катодов, обработанных в водороде, что объясняется восстановлением покрытия во время обработки в водороде при высоких температурах [Л. 47]. Вероятно при соответствующем подборе температурного режима разложения карбонатов этот прием может быть использован в технике обработки электронных ламп.

На последних стадиях разложения карбонатов, начиная с температуры примерно 1050°K , происходит образование твердых растворов окислов [Л. 49], а при более высокой температуре начинаются нежелательные процессы — увеличение размеров кристаллов и испарение окислов [Л. 12, 49, 52]. Уже в процессе разложения карбонатов начинается активирование покрытия, так как из образовавшейся окиси бария при повышенной температуре в вакууме атомы кислорода удаляются в большем количестве, чем атомы бария, что приводит к образованию окислов нестехиометрического состава с недостатком кислорода (избытком бария). Этот процесс самопроизвольного нарушения стехиометрии окислов щелоч-

поземельных металлов при их прокаливании в вакууме рассмотрен в [Л. 54].

На рис. 2-20 приведены давления кислорода в равновесии с окисью бария, находящейся в разных состояниях активности при различной температуре. Первая верхняя кривая (1) относится к двойной окиси бария-стронция примерно стехиометрического состава. Если давление кислорода в системе превышает отмеченное кривой

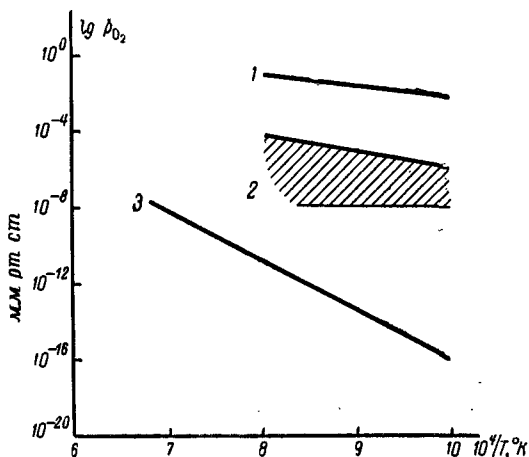


Рис. 2-20. Зависимость равновесного давления кислорода над окисью бария от температуры.

вой 1, то $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$ содержит избыток кислорода, а если оно ниже указанной величины, то появляется дефицит кислорода (избыток бария), и происходит активирование катода. Штриховкой отмечена область давлений, в которой происходит выделение кислорода из окиси бария и активирование катода [Л. 55]. При давлении и температуре, соответствующих этой области, в окиси бария накапливается избыточный барий в количестве 10^{-4} — 10^{-5} молярной доли [Л. 54, 56].

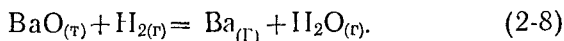
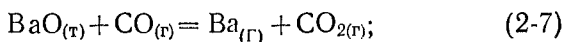
Во время прокаливании избыток бария растет, а давление кислорода над окисью бария падает и, наконец, должно достичь величин, отмеченных прямой (3). Эти величины характерны для такого состояния окиси бария в вакууме, когда, несмотря на непрерывно идущий процесс испарения бария и кислорода, дальнейшего из-

менения ее состава не происходит. Это обусловлено тем, что отношение скоростей испарения атомов бария и кислорода из окиси бария становится равным их отношению в твердой фазе [Л. 57]. Равновесное давление кислорода при этом очень мало (10^{-16} — 10^{-12} мм рт. ст.) и соответственно мала скорость его удаления из окиси бария. Например, при 1000°K скорость испарения кислорода равна примерно 10^{-18} г/см²·сек.

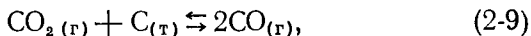
Для того чтобы провести активирование катода за достаточно короткое время, необходима скорость удаления кислорода порядка 10^{-6} — 10^{-8} г/см²·сек, а это возможно только при очень высокой температуре (1500 — 1700°K).

Таким образом полное активирование катода только за счет термической диссоциации окиси бария практически невозможно, так как требует для проведения процесса или очень большого времени или слишком высокой температуры. Поэтому обычно используются другие методы, которые позволяют ускорить удаление кислорода из покрытия катода, например за счет химических реакций окиси бария с газами, выделяющимися из керна катода и арматуры прибора или образующимися в процессе разложения покрытия катода.

Наибольший интерес представляют реакции восстановления окиси бария окисью углерода и водородом:



Окись углерода образуется в результате реакции между двуокисью углерода и углеродом:



получающимися при разложении карбонатов и нитро-клетчатки. Равновесие реакции при температуре катода и давлении двуокиси углерода, которые обычно имеют место при разложении карбоната, сдвинуто в сторону образования окиси углерода (рис. 2-21).

Расчет реакции (2-7) показывает, что удовлетворительное активирование окиси бария возможно при температуре 1000 — 1100°K и давлении окиси углерода

10^{-4} — 10^{-1} мм рт. ст. [Л. 50]. Поскольку окись углерода получается как промежуточный продукт в результате реакции (2-9), то по существу активирование происходит за счет восстановления окиси бария углеродом,

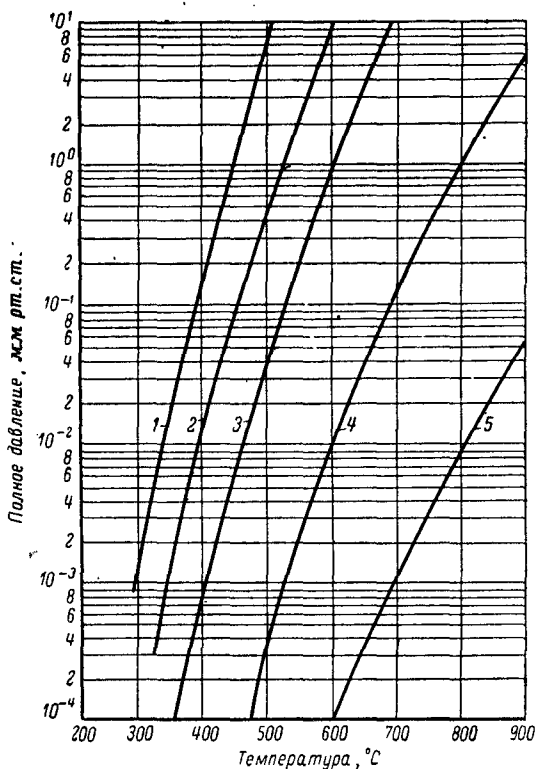
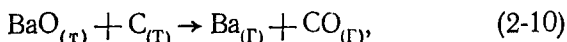


Рис. 2-21. Зависимость полного давления смеси $CO + CO_2$ от температуры для реакции $CO_2(r) + C(r) \rightleftharpoons 2CO(r)$.

1— $p_{CO} = p_{CO_2}$; 2— $p_{CO} = 10 p_{CO_2}$; 3— $p_{CO} = 10^2 p_{CO_2}$;
4— $p_{CO} = 10^4 p_{CO_2}$; 5— $p_{CO} = 10^6 p_{CO_2}$.

оставшимся в покрытии после разложения нитроклетчатки. При проведении процесса обезгаживания покрытия в относительно высоком вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.) активирование покрытия за счет углерода играет меньшую роль в связи с уменьшением равно-

весного давления окиси углерода. В любом случае процесс обезгаживания катода надо вести так, чтобы добиться полного протекания реакции (2-9), иначе при работе катода в отпаянном приборе будет идти реакция



сопровождающаяся выделением газа и ухудшением вакуума в приборе [Л. 50].

Расчет реакции (2-8) восстановления окиси бария водородом показывает, что давление паров изменяется с температурой и давлением водорода по уравнению [Л. 50]:

$$\lg p_{\text{Ba}} [\text{мм рт. ст.}] = -\frac{12300}{T} + 6,81 + \\ + \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2} [\text{атм}]. \quad (2-11)$$

На рис. 2-22 приведена зависимость давления паров бария от температуры, рассчитанная по уравнению (2-11); из кривых видно, что значительное восстановление окиси бария имеет место только при температуре 900—1000°С и давлении водорода выше 10^{-8} ат.

Значение этого процесса при обычных условиях активирования катода в электровакуумных приборах не велико, однако он является по существу основным для катодов тиратронов с водородным наполнением. Несмотря на относительно малую роль процесса (2-8) в активировании катода, очевидно, что присутствие водорода во время обработки катода предпочтительнее какого-либо другого газа.

Следующим и наиболее важным способом активирования является химическое восстановление окиси бария материалом зерна или примесями к нему. Значение этого способа особенно велико для приборов, обработка которых ведется в плохом вакууме. В этом случае химическое восстановление оксидного слоя совершенно необходимо не только для активирования катода, но и для компенсации его отравления газами, выделяющимися из элементов прибора. Последний процесс обычно связан с большой потерей активного вещества катода, а следовательно, с ухудшением его эмиссионной способ-

ности и сокращением долговечности. Поэтому при проведении процесса активирования оксидного слоя необходимо обеспечивать низкое давление остаточных газов, тщательно выбирать материал керна, содержание активной присадки в нем и температурный режим активирования.

Термохимические расчеты [Л. 50] показывают, что никель не восстанавливает окислы щелочноземельных ме-

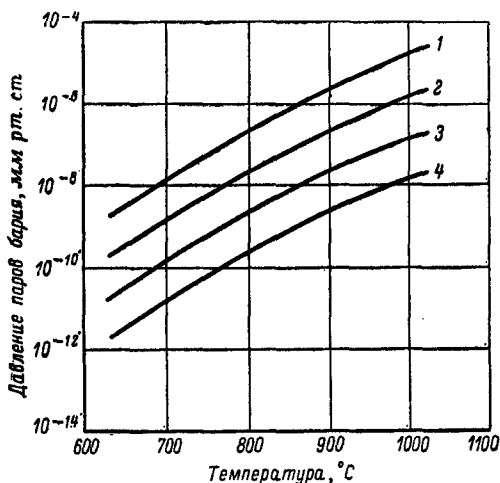


Рис. 2-22. Восстановление окиси бария водородом в зависимости от температуры при различном давлении водорода.

1 — 10⁻⁴ ат; 2 — 10⁻⁶ ат; 3 — 10⁻⁸ ат; 4 — 10⁻¹⁰ ат.

таллов. Поэтому для активирования катода к никелю добавляют присадки магния, кальция или вольфрама (см. § 2-2). Присадки магния и кальция химически активны, обладают большой летучестью и легко активируют катод при относительно низкой температуре. Вольфрам менее активен, скорость его диффузии в никеле значительно меньше, чем кальция и магния, но вполне достаточна для активирования катода в хороших вакуумных условиях.

На рис. 2-23 приведены коэффициенты диффузии кальция, магния, кремния и вольфрама в никеле при температуре активирования оксидного катода. Эти данные позволяют рассчитать скорость поступления акти-

ватора к границе раздела керн—оксидный слой. Величину потока активатора w при небольшом его расходе можно вычислить по уравнению

$$w = C_0 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}, \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (2-12)$$

где C_0 — начальная концентрация активатора в никеле.

Активированный оксидный слой содержит 10^{-4} — 10^{-5} молей пустых узлов кислорода на моль окиси бария в объеме покрытия или 10^{-7} — 10^{-8} г/см² поверхности катода. Если положить для простоты, что каждый атом активатора связывает один атом кислорода, то время, необходимое для полного активирования по-

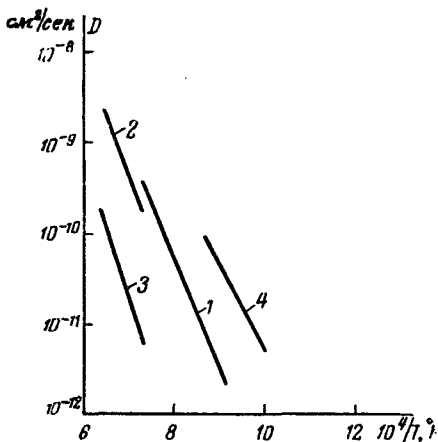


Рис. 2-23. Зависимость коэффициентов диффузии различных элементов в никеле от температуры.

1 — магний; 2 — кремний; 3 — вольфрам [Л. 60, 61]; 4 — кальций [Л. 59].

крытия, даже при таких потоках активатора, как 10^{-8} — 10^{-10} г/см² · сек, составляет всего 10 — 100 сек. Такие потоки активатора из обычных материалов керна могут быть получены уже при достаточно низкой температуре. Например, в случае никеля с кальцием или магнием при 1 000 — 1 100° К, а для никеля с кремнием — 1 200 — 1 300° К.

Однако активирование катода ведется при более высоких температурах и потоках активатора; это связано

с тем обстоятельством, что катод обычно прокаливается в плохом вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.) и поэтому скорость поступления активатора в слой должна быть более высокой, поскольку он расходуется не только на связывание кислорода оксидного покрытия, но и на поглощение газов из вакуумной системы и деталей прибора; такой режим активирования очень невыгоден, так

как ведет к повышенному расходу активатора и вещества покрытия и сокращает долговечность катода.

Поскольку вольфрам малоактивен, то он вводится в никель обычно в больших количествах. В этих условиях на поверхности керна катода находится достаточное количество активатора и его поступление из глубины керна не ограничивает скорость реакции активирования [Л. 62]. Температура, при которой скорость связывания кислорода при реакции оксидного покрытия с вольфрамом становится равной $10^{-9} - 10^{-8} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$, составляет $1250 - 1300^\circ \text{К}$, т. е. она несколько выше, чем в случае катодов на никеле с кремнием.

Важным способом активирования катода является активирование током. Этот процесс, однако, очень сложен и недостаточно изучен ввиду влияния на него других процессов таких, как воздействие окружающей катод среды, испарения основных компонентов катода при повышенной температуре, диффузионные процессы в катод и др.

Воздействие электрического поля на свойства оксидного слоя обычно рассматривают как электролиз, т. е. выделение его компонентов на контактах: кислорода на границе слоя с вакуумом, а бария на поверхности керна. Однако имеются экспериментальные факты, противоречащие этому представлению. Так, Берденниковой [Л. 63] было обнаружено уменьшение количества образующегося избыточного бария во время активирования катода. Установленное масс-спектрометрическим методом [Л. 26, 64] выделение кислорода из оксидного катода при его активировании также уменьшается во времени. Таким образом, процесс электролитического разложения окислов зависит от времени, и доля ионной составляющей тока меняется. Кроме того, показано, что источником кислорода при реактивации катода после его отравления являются внутренние слои покрытия, а не его поверхность [Л. 26].

Эти данные показывают, что воздействие тока на свойства катода не является электролизом в обычном значении этого термина, а представляет собой более сложный процесс взаимодействия проходящего тока с оксидным слоем.

Качественно показано, что в процессах активирования окислов щелочноземельных металлов в вакууме об-

наруживаются две стадии: 1) необратимое изменение свойств образца, когда в результате прокаливания и пропускания тока сквозь нагретый образец в первые часы после обезгаживания устанавливаются воспроизводимые значения термо-э. д. с. и проводимости; 2) обратимое активирование — достижение более высокой проводимости, сохраняющей свое значение только во время пропускания тока. После выключения тока и последующего прокаливания образец медленно возвращается в состояние, возникшее в результате первой стадии [Л. 57].

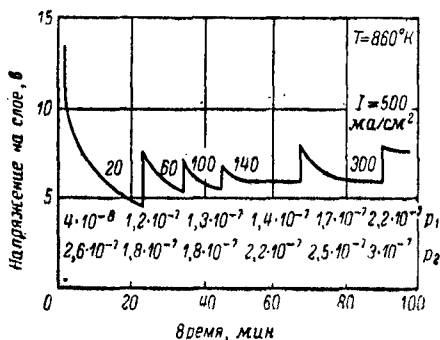


Рис. 2-24. Изменение напряжения при пропускании постоянного тока сквозь слой.

p_1 — установившийся вакуум при пропускании тока данного значения, мм рт. ст.;
 p_2 — вакуум в момент перехода к данному значению тока, мм рт. ст.

Для первой стадии характерным является следующий эксперимент: после обезгаживания образец окиси бария прокаливался в течение 100 ч при 940°K до достижения неизменяющегося во времени давления $6 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., после чего начиналось активирование током. При этом вакуум ухудшился почти на порядок, хотя плотность тока была всего лишь 1 ма/см^2 и дополнительного нагрева слоя джоулевым теплом не отмечалось. Последующее повторение циклов — выключение тока, прокаливания, включение тока — показало, что с каждым последующим включением тока количество выделяющегося газа уменьшается. Источником этого газовыделения являлся испытуемый образец.

Следует указать, что аналогичное явление отмечается и во второй стадии процесса при переходе от состояния, характеризующегося меньшим значением тока, к состоянию, соответствующему большему его значению. В одном из экспериментов с окисью бария записывалось изменение напряжения на образце во время пропускания тока, значение которого поддерживалось по-

стоянным. После того, как изменение напряжения во времени становилось малым, ток увеличивался. При этом отмечалось выделение газа в лампе. Результаты такого эксперимента приведены на рис. 2-24.

На скорость достижения стационарного состояния, соответствующего данному току, существенное влияние оказывает температура. Чем она выше, тем быстрее достигается стационарное состояние при пропускании тока. После выключения тока образец возвращается к первоначальному состоянию также тем быстрее, чем выше температура.

Таким образом, скорость процесса активирования тем больше, чем выше температура и величина пропускаемого тока. Однако с ростом температуры влияние тока на изменение свойств окислов щелочноземельных металлов уменьшается (рис. 2-25). Это обстоятельство заставляет вести процесс активирования при возможно более низкой температуре

и возможно большей плотности тока. Однако при выборе конкретного режима активирования необходимо учитывать, что с ростом тока растут нагрузки на электроды и газовыделение из них. Вследствие этого может происходить не только активирование катода, но и его отравление. Поэтому температура катода, ток активирования, нагрузки на электроды и время процесса должны быть оптимальными. Методика выбора режима активирования рассмотрена ниже.

При высокой температуре начинается заметное испарение активного вещества покрытия катода, материала зерна и примесей из него. На рис. 2-26 приведена

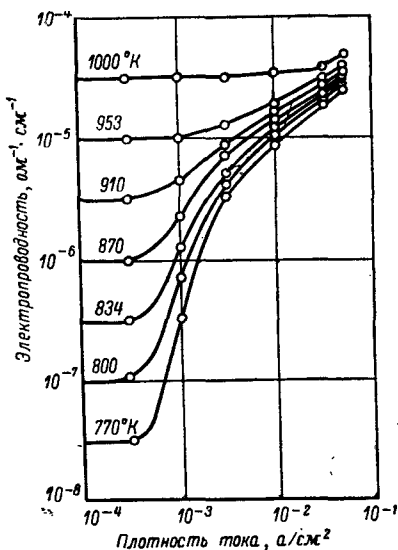


Рис. 2-25. Зависимость проводимости окиси бария от плотности тока при постоянных значениях температуры образца.

зависимость скорости испарения отдельных окислов щелочноземельных металлов от температуры [Л. 65]. Эти данные показывают, что при температуре 1300°K скорость испарения окиси бария примерно на 3—3,5 порядка выше скорости испарения окиси стронция и на 4—4,5 порядка выше скорости испарения окиси кальция. Это обстоятельство приводит к тому, что из двойных и тройных окислов щелочноземельных металлов практически испаряется только окись бария.

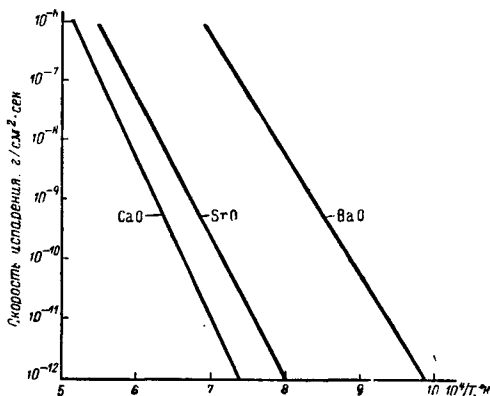


Рис. 2-26. Зависимость скорости испарения окислов щелочноземельных металлов от температуры.

На рис. 2-27 представлена зависимость количества окислов стронция и бария, испаряющихся из двойного окисла $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$, от времени при температуре 1310°K . Экспериментальные точки для стронция расположены вблизи горизонтальной прямой; при этом среднее значение равно $0,92 \pm 0,25\%$, что совпадает с количеством окисла, испарившегося во время активирования. Это означает, что скорость испарения окиси стронция при 1310°K весьма мала. Общее количество испарившейся окиси бария увеличивается во времени, а скорость ее испарения уменьшается [Л. 66]. Это может быть связано с дополнительным сопротивлением, которое представляет для испарения окиси бария образовавшийся на поверхности покрытия слой почти чистой окиси стронция [Л. 67].

Испарение окиси бария в основном происходит из поверхностного слоя толщиной значительно меньшей толщины покрытия; поэтому испарение даже незначительного по отношению к весу всего покрытия количества окиси бария может приводить к существенному изменению состава и свойств приповерхностного слоя, а следовательно, и свойств катода в целом.

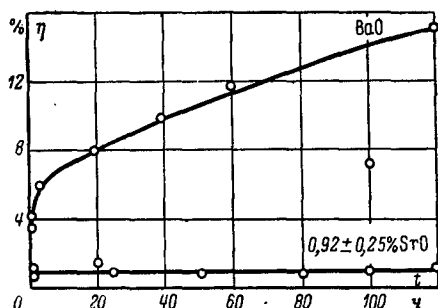


Рис. 2-27. Изменение количества испаренных окислов бария и стронция из двойной окиси (BaSr)O во время работы катода при температуре 1310° K и токе 0,75 а/см².

Уменьшение эмиссии оксидного катода начинается после испарения всего лишь 1,5—2,5% окиси бария [Л. 68]. При выборе температуры и времени активирования катода необходимо учитывать это обстоятельство.

На рис. 2-28 приведены кривые зависимости времени прокаливания, за которое испаряется 0,1 и 1% вещества покрытия катода, от температуры (кривые 1 и 2 соответственно), рассчитанные по данным рис. 2-26, и зависимость между температурой и временем (кривая 3), которое необходимо для получения максимальной активности катодов в качестве материала керна которых использовался никель, содержащий 0,078% магния и 0,02% кремния [Л. 69]. Сравнение данных работы [Л. 69] с расчетными кривыми рис. 2-28 показывает, что действительно максимальная потеря активного вещества, при которой начинается ухудшение свойств катодов, не превышает нескольких процентов.

Скорость испарения активного вещества катода значительно выше в том случае, если вместо чистого никеля в качестве зерна используется никель с активными присадками — кальцием, магнием и вольфрамом. Оценка количества вещества, испарившегося из покрытия катода, в этом случае возможна с помощью уравнения (2-12), если предположить, что вся поступающая в слой

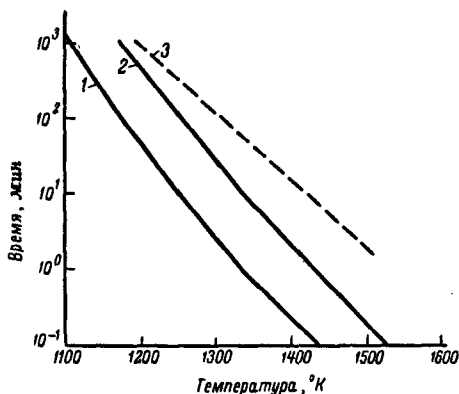


Рис. 2-28. Зависимость времени прокаливания от температуры катода при постоянном количестве испаренного вещества. 1 — 0,1%; 2 — 1%; 3 — максимальная активность катода [Л. 69].

активная присадка расходуется на его восстановление с последующим испарением бария.

Более точные данные можно получить при экспериментальном исследовании испарения окислов щелочно-земельных металлов с различных материалов зерна. В одной из работ исследовалось восстановление окиси стронция различными присадками к никелевому керну: кремнием, магнием, кальцием и вольфрамом. Количество испарившегося стронция определялось методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа Sr-89. Предварительно керны отжигались в вакууме (давление 10^{-5} мм рт. ст., температура 1200°K , время отжига 20 мин) и покрывались суспензией карбоната стронция в диэтилоксалате (без нитроклетчатки). После монтажа и откачки образцы обезгаживались и прокали-

вались при температуре 1 270 и 1 370° К в течение определенного времени [Л. 58].

Полученные данные приведены на рис. 2-29 и 2-30, из которых видно, что скорость испарения стронция довольно быстро уменьшается во времени, причем не только в случае кернов с восстановительными присадками, но, и с кернами из чистого никеля. В последнем случае это происходит, вероятно, вследствие начального восстановления окиси стронция водородом, который не был полностью удален во время обезгаживания керна в вакууме.

Поскольку скорость испарения стронция из окиси стронция на кернах из активных материалов в несколько раз выше, чем на пассивных материалах, то для достижения одинакового состояния катода на активных кернах необходимо прокаливать при более низкой температуре.

Для выбора температуры и времени активирования катода удобно пользоваться методом, описанным в работе [Л. 69]. По этому методу катоды выдерживаются при постоянной температуре, и регистрируется изменение во времени тока эмиссии или другой величины, характеризующей активность катода.

На рис. 2-31 приведена такая зависимость, построенная по данным [Л. 69].

Кривые показывают, что чем выше температура прокаливания, тем быстрее активируется катод, но его максимальная активность при этом несколько уменьшается. Кривые помогают выбирать оптимальную температуру и время активирования катода. При этом необходимо учитывать, что активность катода на первом этапе активирования должна быть достаточна только лишь для перехода ко второму этапу — активированию отбором тока. Для этого обычно достаточно прокаливания катода на активном материале керна (НИКА, НМ) в течение нескольких минут при 1 200 — 1 230° К, а на пассивном (НИВО, НЭ, НКВ) — при 1 230 — 1 270° К.

Выбор режима активирования током ведется таким же образом. После температурного активирования катоды выдерживаются некоторое время при более низкой температуре (обычно 1 100 — 1 150° К) с постоянным, но различным для каждой лампы (или партии ламп) от-

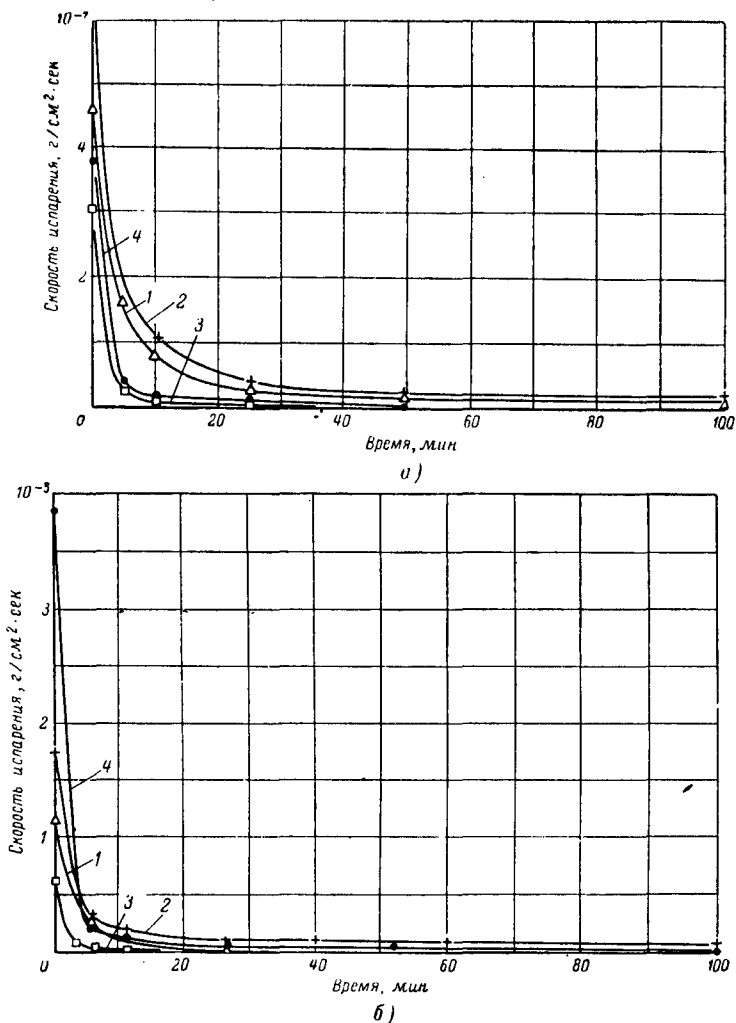


Рис. 2-29. Изменение во времени скорости испарения стронция из окиси стронция на различных никелевых ядрах.

а — при 1270°K; б — при 1370°K; 1 — NiMg 0,1%; 2 — NiCa 0,16%; 3 — Ni чистый, NiW 5,8%; 4 — NiSi 0,2%.

бором тока. Регистрируется изменение какого-либо параметра лампы, характеризующего активность катода, и на основании полученных кривых выбирается оптимальный режим. Активирование обычно заканчивается стабилизацией катода в рабочем режиме лампы.

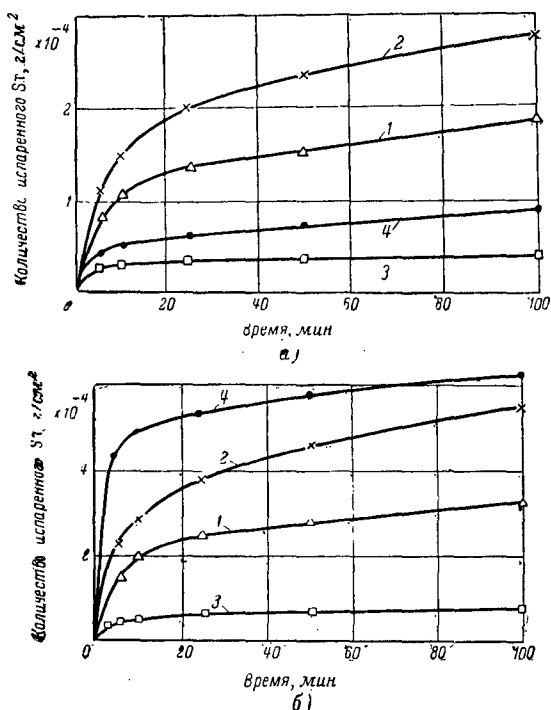


Рис. 2-30. Изменение во времени количества стронция, испаренного из окиси стронция на различных материалах керна.

а — при 1270° К; б — при 1370° К; 1 — NiMg 0,1%; 2 — NiCa 0,2%; 3 — Ni чистый, NiW 5,8%; 4 — NiSi 0,2%.

В заключение этого параграфа еще раз отметим основные правила, которых следует придерживаться при выборе режима активирования оксидного катода в электронных лампах.

1. Активирование катода должно вестись в высоком вакууме. Чем лучше вакуум на всех стадиях обработки

катода, тем при более низкой температуре можно вести процесс, тем большее количество активного вещества остается в покрытии и выше долговечность катода. Температура обезгаживания и активирования катодов на активных материалах керна (НИКА, НМ) не должна превышать 1230°K , а на пассивных — 1270°K .

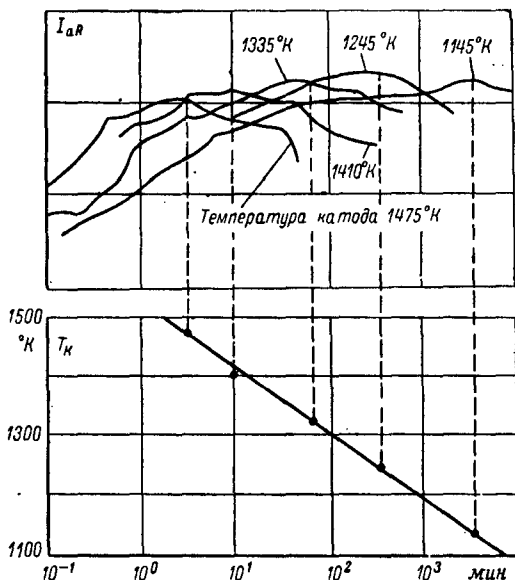


Рис. 2-31. Термическое активирование катодов пенетров с кернами из NiC. Шумовой ток I_{aR} в зависимости от времени; температура катода — параметр.

2. Температура катода во время активирования током не должна превышать 1150°K . Плотность тока выбирается в зависимости от типа прибора. Как правило, она составляет $100 - 200 \text{ ма/см}^2$. Такой режим активирования обеспечивает высокую активность катода и сохранение достаточного запаса вещества для длительной работы катода.

Более жесткие режимы обеспечивают более быстрое активирование катода, но существенно сокращают его долговечность.

2-6. ЭМИССИОННЫЕ И ДРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

Как показано выше, на эмиссионные характеристики оксидных катодов сильное влияние оказывают методы их обработки, вакуумные условия в приборе, состав материала керна и покрытия, методы нанесения покрытия и др.

Проведенные в последние годы исследования позволили уточнить влияние отдельных факторов на качество оксидных катодов, подобрать для них материалы и разработать технологию изготовления катодов с высокими значениями тока эмиссии и большой долговечностью.

Рассмотрим влияние этих факторов подробнее.

Катодное покрытие: состав оксидного слоя, размер и форма кристаллов, плотность и толщина слоя. Подробные сравнительные исследования эмиссионных свойств оксидных катодов, покрытых окислами щелочноземельных металлов различного состава, были проведены в работах [Л. 70, 71].

На рис. 2-32 приведена диаграмма, показывающая импульсную эмиссию катодов с различным составом оксидного слоя. Из диаграммы видно, что максимальную импульсную эмиссию дают тройные смеси окислов бария, стронция и кальция следующего состава (молекулярные %): $\text{BaO}:\text{SrO}:\text{CaO}—47:43:10$. Несколько меньшую эмиссию дают двойные окислы эквимольного состава. Эти данные были получены для покрытия, изготовленного как из смеси кристаллов карбонатов щелочноземельных металлов, так и из кристаллов, полученных их совместным осаждением. Полученный результат подтверждается также измерением работы выхода оксидных катодов различного состава при низких температурах [Л. 72].

Таким образом, данные работ [Л. 70 — 72] позволяют рекомендовать для покрытия катодов тройной карбонат состава (весовые %): $\text{BaCO}_3—50\div55$, $\text{SrCO}_3—40\div45$, $\text{CaCO}_3—5\div3$ (см. табл. 2-3).

Сами по себе размер и форма кристаллов карбонатов не влияют на свойства катодов [Л. 12]. Однако крупные кристаллы карбонатов образуют рыхлое, шероховатое покрытие с большей толщиной слоя, которое быстрее и легче обезгаживается и активируется, чем плотное.

Тем самым создается впечатление, что катоды с таким покрытием способны давать эмиссионные токи большей величины по сравнению с катодами, имеющими плотное покрытие. Мелкие кристаллы карбонатов позволяют получать более плотные и однородные покрытия, которые труднее и медленнее активируются, но в конечном счете обеспечивают получение таких же

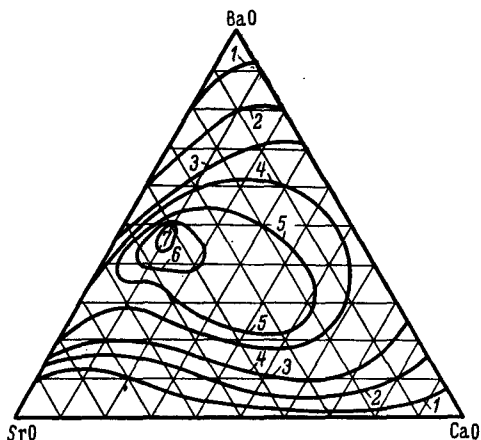


Рис. 2-32. Импульсная эмиссия катодов, покрытых окислами разного состава. Контуры показывают величину тока в a/cm^2 при $1\ 000^\circ K$. Состав покрытия выражен в молекулярных процентах.

эмиссионных характеристик, как и рыхлые покрытия. Однако плотные, тонкие и гладкие оксидные покрытия обладают, по сравнению с шероховатыми и рыхлыми оксидными слоями, рядом свойств, позволяющих более успешно эксплуатировать их в приборах. Эти преимущества мы рассмотрим ниже.

Толщина покрытия и количество вещества в оксидном слое начинают сказываться на свойствах катода уже после его обезгаживания и активирования.

На рис. 2-33 приведена зависимость максимального тока катода в импульсном режиме (длительность импульса 3 $\mu\text{сек}$, частота повторения 100 импульсов в секунду) при температуре $1\ 120^\circ K$ от количества окиси бария в покрытии, рассчитанного по количеству

нанесенного на керн карбоната. Кривая 1 относится к данным, полученным Б. М. Царевым для катодов с керном из чистого никеля, покрытого двойным карбонатом с плотностью 1 г/см^3 . Кривая 2 получена автором и В. А. Смирновым для катодов с покрытием из тройного карбоната (плотностью $2,6—2,8 \text{ г/см}^3$) и керном из никеля НИКА.

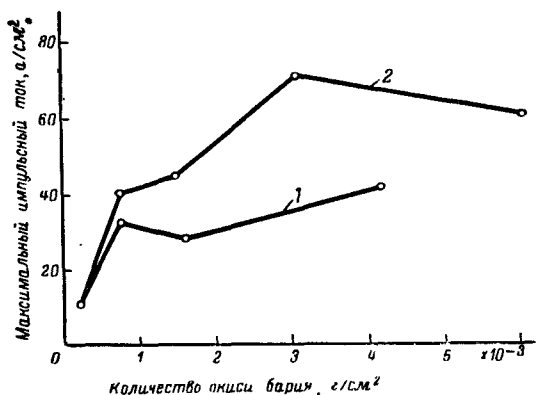


Рис. 2-33. Зависимость тока в импульсном режиме от количества окиси бария, нанесенного на катод.

1 — чистый никель, покрытый двойным карбонатом с плотностью слоя 1 г/см^3 ; 2 — никель с кальцием, покрытый тройным карбонатом с плотностью слоя $2,6—2,8 \text{ г/см}^3$; температура катода 1120° К .

Из рис. 2-33 видно, что при количестве окиси бария в катоде менее 10^{-3} г/см^2 , что эквивалентно примерно $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2$ карбоната, эмиссионные свойства катода резко ухудшаются. Поэтому обычно на поверхность катода наносится значительно большее количество карбоната ($6—8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2$), которое соответствует толщине $60—80 \text{ мкм}$ при плотности покрытия 1 г/см^3 , $30—40 \text{ мкм}$ при плотности $1,5—2 \text{ г/см}^3$ и $\sim 20 \text{ мкм}$ при плотности 3 г/см^3 .

Материал керна катода. Материал керна, участвуя в химических реакциях с оксидным слоем, может ускорять процесс активирования катода и улучшать его эмиссионные характеристики. С другой стороны, при значительной концентрации активной присадки эти про-

цессы могут приводить к сильному испарению вещества покрытия и ухудшать эмиссионные свойства катода. Кроме того, в результате реакции оксидного слоя с некоторыми присадками (например, кремнием) на границе между керном и оксидным слоем образуется слой с высоким сопротивлением, ухудшающий электрические характеристики катода [Л. 9].

Поэтому в качестве материала керна современных оксидных катодов применяются или пассивные никелевые сплавы (никель чистый электролитический НЭ, никель вакуумной плавки Н_{ВК}, НИВО) или никель с небольшим количеством активных присадок — магния или кальция (НМ, НИКА).

Соблюдение перечисленных выше условий позволяет получать катоды с хорошими эмиссионными характеристиками.

На рис. 2-34 приведена зависимость эмиссии от температуры для таких катодов, которая показывает, что область токов эмиссии, измеренных в непрерывном режиме, непосредственно переходит в область токов эмиссии, измеренных в импульсном режиме. Это означает, что отмечавшееся ранее различие в плотности тока, измеренной в различных режимах, связано не с эмиссионной способностью катода, а с вторичными явлениями. Данные рис. 2-34 также показывают, что такие обычные для оксидного катода значения плотности тока, как $50—100 \text{ ма/см}^2$, можно получить при температуре $800—850^\circ \text{ К}$, а $0,5—1 \text{ а/см}^2$ при температуре $900—970^\circ \text{ К}$. В импульсном режиме ток порядка $10—20 \text{ а/см}^2$ можно отбирать при температуре $1\,020—1\,100^\circ \text{ К}$.

Важной характеристикой катода является *скорость испарения* активного вещества. Как было отмечено в § 2-5, уменьшение эмиссии оксидного катода начинается после потери примерно $1,5—2,5\%$ активного вещества, а изменение параметров прибора, если катод работает с большим запасом эмиссии, после потери $15—20\%$ активного вещества [Л. 68].

Для расчета времени, в течение которого испаряется это количество вещества (2% или $\sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \text{ ВаО}$), можно воспользоваться данными рис. 2-26. Результаты такого расчета (рис. 2-35) показывают, что длительную работу катода можно обеспечить только при температуре ниже $1\,070^\circ \text{ К}$. Обращает на себя внимание резкая

зависимость времени работы катода от температуры: повышение температуры на $50-60^\circ$ уменьшает время работы катода в 10 раз, а на $15-20^\circ$ — в 2 раза.

Вакуумные условия. Оксидный катод в вакуумном приборе находится во взаимодействии с окружающей средой, а через ее посредство — с деталями прибора. В этом случае свойства катода должны зависеть от давления и состава окружающих катод газов [Л. 76].

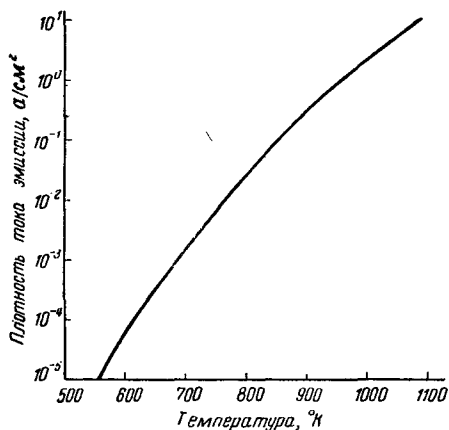


Рис. 2-34. Зависимость тока эмиссии оксидных катодов от температуры.

Эта точка зрения основана на анализе чрезвычайно большого числа экспериментальных работ и хорошо объясняет нестабильность и невоспроизводимость свойств оксидных катодов, работающих в относительно плохом вакууме [Л. 26, 55, 77, 78]. Однако было показано, что отравление оксидного катода имеет место только в том случае, когда давление отравляющих газов при заданной температуре катода превышает некоторый предел. По данным [Л. 55], при давлении кислорода выше 10^{-7} мм рт. ст., отравление наступает при температуре катода 1075°К . В другой работе [Л. 78] показано, что это предельное давление равно 10^{-8} мм рт. ст. при температуре катода 950°К и 10^{-9} мм рт. ст. при 870°К . Из практики эксплуатации ламп известно, что для оксидного катода в плохих вакуумных условиях

требуется более высокая рабочая температура. Обычно при давлении остаточных газов, равном 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст., температура катода поддерживается на уровне 1120 — 1170°K , а при 10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст. — на уровне 1080 — 1120°K .

Таким образом, оксидный катод при пониженной температуре и плохом вакууме работает в режиме отравления

с плохими эмиссионными характеристиками, а при повышенной температуре и в хорошем вакууме это отравление отсутствует или компенсируется процессами в оксидном покрытии.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Из оксидного катода во время активирования и работы происходит испарение компонентов, входящих в состав оксидного слоя (Ba, O, BaO, Ba₂O₂ и др.) [Л. 65, 79, 80]. При этом, поскольку испарение разных компонентов происходит с различной скоростью, с течением времени

должно происходить изменение состава, а следовательно, и свойств оксидного слоя. Однако этот процесс не беспределен. В высоком вакууме может быть достигнуто стабильное состояние, которое при достаточно низкой температуре катода в дальнейшем мало меняется в течение многих тысяч часов работы [Л. 68, 69].

В работе [Л. 57] сформулированы условия существования такого стабильного состояния катода при повышенной температуре и таком вакууме, когда внешнее воздействие на катод отсутствует или им можно пренебречь. Стационарное состояние вещества, состоящего из нескольких компонентов и характеризующееся постоянством состава, а следовательно, и постоянством физических свойств, может существовать в высоком вакууме только как динамически равновесное, при котором

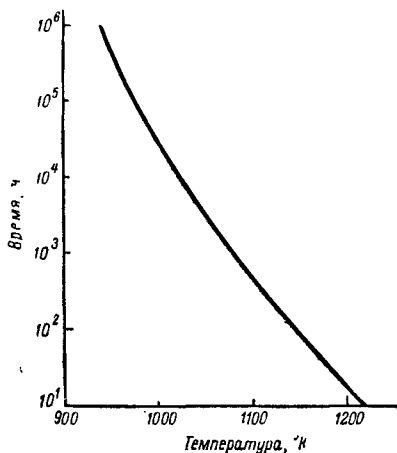


Рис. 2-35. Зависимость времени, в течение которого из оксидного слоя испаряется 2% активного вещества, от температуры.

отношение скоростей испарения отдельных компонентов равно отношению их концентраций в твердой фазе. Так для окиси бария, состоящей из бария и кислорода, отношение скоростей испарения $w_{\text{Ba}}/w_{\text{O}}$ должно быть равно отношению числа атомов в конденсированной фазе

$$\frac{w_{\text{Ba}}}{w_{\text{O}}} = \frac{N_{\text{Ba}}}{N_{\text{O}}}. \quad (2-13)$$

Поскольку для активированной окиси бария в вакууме характерен состав $\text{Ba}_{1+\delta}\text{O}$, где $\delta \approx 10^{-4}$, т. е. очень мало, то (2-13) можно заменить на $w_{\text{Ba}} = (1 + \delta)w_{\text{O}}$, т. е. w_{Ba} и w_{O} примерно равны.

Очевидно, что условие (2-13) будет нарушено, если в оксидный слой поступит кислород или барий из других источников, например за счет химической реакции с материалом зерна или адсорбции из остаточных газов. Поступление бария или кислорода в оксидный слой приведет к изменению состава конденсированной фазы $N_{\text{Ba}}/N_{\text{O}}$ и скорости испарения компонентов.

Эти соображения важны для анализа отравления оксидного катода, которое может иметь место только в том случае, если число атомов кислорода, адсорбирующихся на катоде, станет сравнимо или больше числа атомов кислорода, удаляющихся с него. Поскольку последняя определяется скоростью процесса термической диссоциации, она может быть рассчитана, а следовательно, и рассчитано парциальное давление кислорода в атмосфере остаточных газов, которое не будет вызывать отравление катода. К сожалению, эти простые рассуждения не применимы к реальному оксидному катоду, в котором наиболее летучей компонентой является окись бария. В этом случае можно только предположить, что условием начала отравления катода может быть равенство скоростей испарения окиси бария и конденсации кислорода. Действительно, как показывает опыт, примерно такое соответствие имеет место.

На рис. 2-36 показаны зависимость давления пара окиси бария от температуры и изменение давления кислорода в точке начала отравления оксидного катода от

температуры. Из рис. 2-36 видно, что чем выше температура катода, тем выше давление кислорода, при котором начинается отравление катода и давление пара окиси бария.

Электропроводность слоя. Хотя оксидный слой является полупроводником с относительно высокой электро-

проводностью при рабочей температуре катода, все же ее необходимо учитывать при анализе процессов в катоде.

На рис. 2-37 приведена зависимость электропроводности двойной окиси (BaSr)O от температуры при разных состояниях активности [Л. 81]. Из рис. 2-37 видно, что электропроводность (BaSr)O сильно изменяется с изменением активности образца и температуры. Хорошо активированные образцы катода в области рабочих температур обычно имеют электропроводность

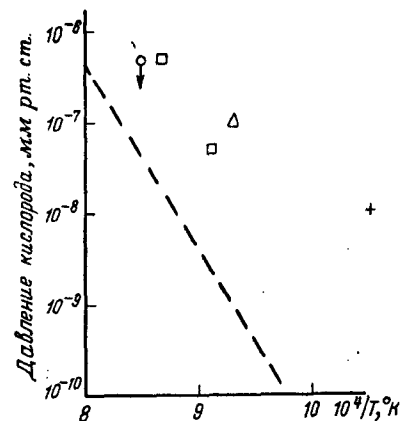


Рис. 2-36. Зависимость давления кислорода в точке начала отравления оксидного катода от температуры.

+ — [78]; Δ — [55]; o — [104]; □ — данные авторов.

10^{-3} — 10^{-2} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, полное сопротивление оксидного слоя толщиной 100 мкм при температуре катода 1000—1100°K не превышает нескольких ом, а у тонких слоев (20—30 мкм) оно еще меньше. Однако следует учитывать, что в результате процессов, происходящих во время активирования и работы катода, состав оксидного слоя изменяется. На границе зерна с оксидным слоем в результате реакций его с присадками кремния, вольфрама и др. образуются слои ортосиликатов, вольфрамата бария и др. [Л. 83, 84]. Даже легкоиспаряющиеся присадки (кальций и, вероятно, магний) концентрируются на границе с зерном катода [Л. 85].

Удельная электропроводность образовавшихся прослоек, особенно ортосиликата бария, на несколько порядков ниже, чем оксидного слоя, и, несмотря на очень

небольшую толщину, ее сопротивление может быть значительно больше сопротивления всего оксидного слоя [Л. 9].

Как показано выше, во время активирования и работы оксидного катода с его поверхности испаряется окись бария и образуется тонкий приповерхностный слой окиси стронция и кальция. Удельная электропроводность этих окислов значительно ниже, чем окиси бария и твердых растворов окислов бария, стронция и кальция [Л. 57].

На рис. 2-38 — 2-40 приведена зависимость электропроводности окислов бария, стронция и кальция от температуры при различных значениях пропускаемого через них тока. Из рисунков видно, что чем выше величина пропускаемого тока, тем больше проводимость; наибольшее изменение проводимости вызывает пропускание тока при низкой температуре. При температуре 1 000—1 100° К и токе 50—100 ма/см^2 электропроводность окислов стронция и кальция лежит в пределах 10^{-4} — $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. на один—два порядка ниже, чем у активированной окиси бария или двойной окиси бария—стронция.

Существование особого приповерхностного слоя было подтверждено Н. Д. Моргулисом и Я. П. Зингерманом, которые измерили сопротивление глубинной и приповерхностной частей слоя. Величина сопротивления последней оказалась гораздо больше, чем первой, и при температуре оксидного слоя 1 000—1 100° К достигает величины в несколько десятков ом на 1 см^2 [Л. 86].

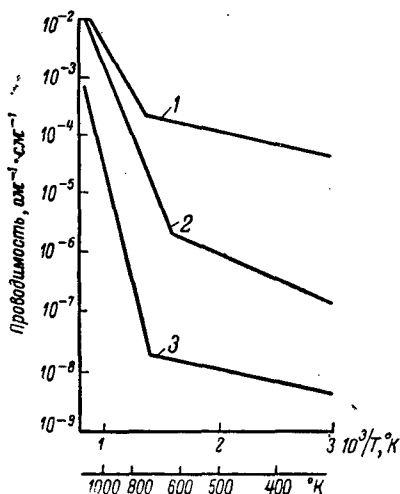


Рис. 2-37. Зависимость электропроводности (BaSr) O в различных состояниях активности от температуры. 1 — состояние высокой активности; 2 — состояние низкой активности; 3 — после дезактивирования.

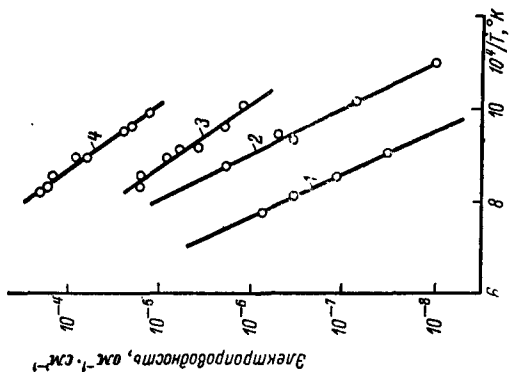


Рис. 2-40. Электрoпроводность окиси стронция при различных значениях плотности тока, протекающего сквозь слой ($p \leq 2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.).

1 — неактивированный образец; 2 — стационарное состояние без тока; 3 — $j = 10$ ма/см²; 4 — $j = 80$ ма/см².

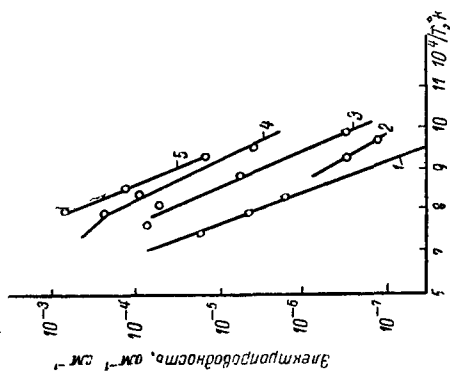


Рис. 2-39. Электрoпроводность окиси кальция при различных значениях плотности тока, протекающего сквозь слой ($p \leq 6 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.).

1 — стационарное состояние без тока; 2 — $j = 1$ ма/см²; 3 — $j = 3,5$ ма/см²; 4 — $j = 12,5$ ма/см²; 5 — $j = 56$ ма/см².

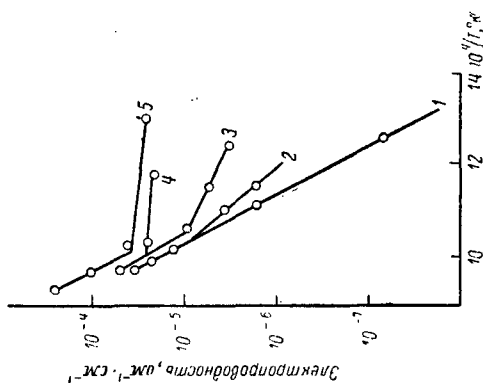


Рис. 2-38. Электрoпроводность окиси бария при различных значениях плотности тока, протекающего сквозь слой ($p \leq 1,2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.).

1 — стационарное состояние без тока; 2 — $j = 0,96$ ма/см²; 3 — $j = 3,2$ ма/см²; 4 — $j = 32$ ма/см²; 5 — $j = 64$ ма/см².

Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе температурного режима работы катода, так как при слишком высокой температуре быстро формируется поверхностный слой с высоким сопротивлением, что увеличивает падение напряжения на слое и связанный с ним разброс электронов по скоростям, а также дополнительный нагрев слоя проходящим током.

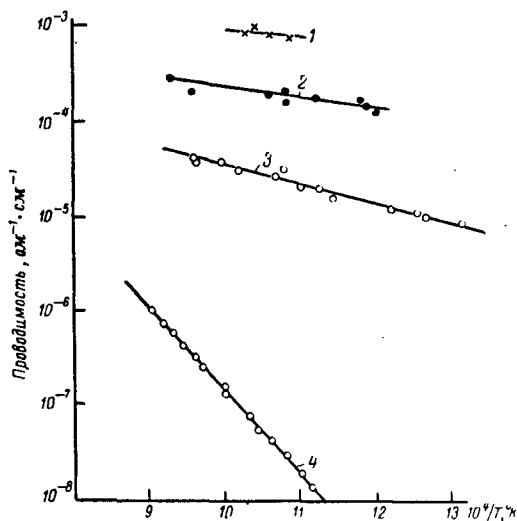


Рис. 2-41. Электропроводность плотного оксидного слоя ($2,6\text{--}2,8 \text{ г/см}^3$) при различных значениях тока, протекающего сквозь слой.

1 — 300 ма/см^2 ; 2 — 40 ма/см^2 ; 3 — 10 ма/см^2 ; 4 — стационарное состояние при отсутствии тока.

В связи с широким использованием в последние годы оксидных катодов с тонким и плотным покрытием особый интерес представляет вопрос об их электропроводности.

На рис. 2-41 приведена зависимость электропроводности таких покрытий от температуры при различных значениях пропускаемого тока.

Характер зависимости и полученные значения не отличаются от приведенных на рис. 2-37 и 2-38. На

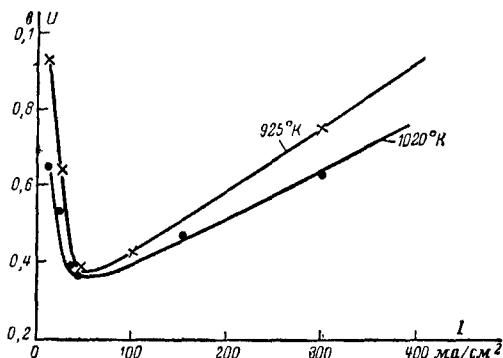


Рис. 2-42. Зависимость падения напряжения на плотном слое толщиной 20 мкм от величины пропускаемого тока.

рис. 2-42 приведена зависимость падения напряжения на слое толщиной 20 мкм от величины пропускаемого тока при двух значениях температуры катода. Из рисунка видно, что оптимальным режимом с точки зрения получения минимального падения напряжения на слое является отбор тока 50—100 ма/см^2 .

2-7. РАБОЧИЕ РЕЖИМЫ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОКСИДНОГО КАТОДА

Для оксидных катодов наиболее характерны три режима работы:

1. Отбор тока 50—150 ма/см^2 в течение тысяч и десятков тысяч часов. Этот режим используется в приемно-усилительных лампах, электроннолучевых трубках, клистронах средней мощности, лампах бегущей волны и других типах приборов.

2. Отбор тока 0,4—0,6 а/см^2 в течение тысяч часов. Режим используется в клистронах, лампах обратной волны и других приборах.

3. Отбор тока до 10 а/см^2 в импульсном режиме с длительностью импульса от 1 до 100 мксек (а иногда и больше) в течение нескольких тысяч часов.

Рассмотрим работу оксидного катода в этих режимах.

Как было показано в § 2-6, с хорошо активированного оксидного катода в хороших вакуумных условиях возможен отбор тока $50\text{--}150\text{ ма/см}^2$ при температуре $800\text{--}850^\circ\text{К}$. Однако для нормальной работы прибора необходимо иметь запас эмиссии и соответственно более высокую рабочую температуру. В то же время при увеличении температуры увеличивается скорость испарения активного вещества и должна уменьшаться долговечность катода (см. § 2-6).

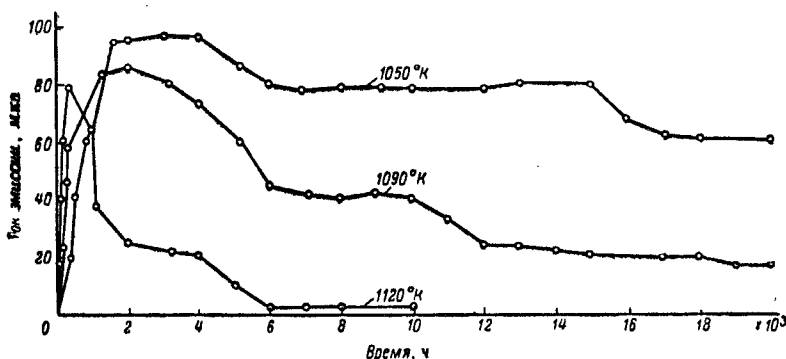


Рис. 2-43. Изменение тока эмиссии катода 6Ж1П при недокале ($U_n=2\text{ в}$) в процессе работы. КERN НЭ. Покрывание $(\text{BaSrCa})\text{O}$ [Л. 68].

Рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные по этому вопросу.

На рис. 2-43 и 2-44 приведено изменение тока эмиссии катода, измеряемого в глубоком недокале ($U_n=2\text{ в}$, $T_k=700^\circ\text{К}$), и крутизны лампы 6Ж1П во время работы катода при различных значениях температуры. Материал керна — чистый электролитический никель, покрытие $(\text{BaSrCa})\text{O}$. Из рисунка видно, что процесс активирования катодов на чистом никеле продолжается достаточно долго и тем дольше, чем ниже температура катода, а затем эмиссионные свойства катода, а вслед за ними и крутизна, начинают уменьшаться.

Снижение эмиссии начинается при температуре катода 1120°К после 500 ч работы, а при 1090 и 1050°К соответственно после 2000 и 4000 ч. Крутизна характеристики начинает изменяться значительно позднее:

при температуре 1120°K после 3000—4000 ч, при 1020°K — после 20 000 ч.

На активных материалах керна стабильность эмиссии несколько хуже, чем на пассивных, что обусловлено повышенной скоростью испарения активного вещества покрытия. Однако в этом случае необходимые начальные характеристики катода достигаются быстрее. Особенно быстро ухудшаются эмиссионные характеристики катодов на кремнистом никеле [Л. 8]. Поэтому в случае применения кернов из активных материалов

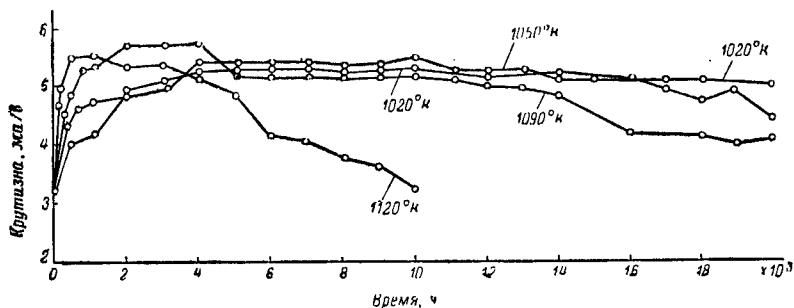


Рис. 2-44. Изменение крутизны лампы 6Ж1П во время работы. Кери НЭ. Покрытие $(\text{BaSrCa})\text{O}$ [Л. 68].

необходима более низкая рабочая температура катодов [Л. 68, 69]. Влияние температуры катода и материала керна на долговечность катода рассмотрено также в работах [Л. 53, 69]. Показано, что при повышении напряжения накала катода от 6,3 до 7,5 в (что соответствует повышению температуры примерно на $60\text{--}80^{\circ}$) его долговечность снижается в 4—6 раз. Оптимальная рабочая температура для работы катода в течение 50 000 ч не должна превышать 950°K .

Сравнение приведенных данных с расчетной величиной срока службы катода в хороших вакуумных условиях (см. рис. 2-35) показывает их достаточно хорошее совпадение. Это позволяет свести проблему срока службы оксидных катодов, в конечном счете к проблеме регулирования скорости испарения активного вещества, и, в частности — к проблеме рационального выбора рабочей температуры данного типа катода. Однако это простое решение — правильный выбор рабочей темпера-

туры — влечет за собой целый комплекс конструктивных и технологических работ, проведение которых необходимо для того, чтобы получить оптимальные эмиссионные характеристики катода и создать такие условия в приборе, которые позволяли бы катоду длительно работать.

Для этого необходимо:

1. Использовать такие материалы и технологию изготовления катода, которые позволяют получать катоды с наилучшими эмиссионными характеристиками (см. § 2-2, 2-6).

2. Правильно выбирать режим обезгаживания и активирования катода (см. § 2-5).

3. Использовать такие методы откачки и обработки, которые обеспечивают давления остаточных газов 10^{-8} — 10^{-9} мм рт. ст. при длительной работе приборов.

Поскольку срок службы катода существенно зависит от его температуры, особые требования предъявляются к ее стабильности в процессе работы и разбросу температуры катодов в приборах данного типа. Считается приемлемым разброс температуры катода от лампы к лампе при заданном напряжении (или токе накала) в пределах 20 — 30° . Более высокие значения разброса нежелательны, так как это потребовало бы повышения рабочей температуры катода с тем, чтобы самые холодные катоды обладали еще достаточным запасом эмиссии, но тогда лампы с более горячими катодами имели бы пониженную долговечность. При правильном же выборе верхнего предела температуры часть ламп с катодами, имеющими низкую температуру, могут иметь плохие параметры и малую долговечность вследствие отравления катода. Способы уменьшения разброса температуры катодов обычно сводятся к повышению экономичности катода в целом, уменьшению потерь мощности через теплопроводность держателей и тепловое излучение подогревателя, стабилизации размеров деталей катода и подогревателя [Л. 74, 87, 88].

Интересно решен вопрос о повышении экономичности торцевых катодов в конструкции, у которой в катод, имеющий вид таблетки из порошка никеля, запрессован и спечен вольфрамовый алундированный подогреватель. Тело таблетки приваривается к трем вводам, закрепленным в стеатитовом опорном диске. Торцевая

поверхность таблетки покрывается карбонатами щелочноземельных металлов обычным образом [Л. 89].

В некоторых случаях электронные лампы длительно работают без отбора тока («ждущий» режим). Было показано, что в этом режиме характеристики ламп быстрее изменяются во времени, чем в режиме с отбором тока. Это связано, по-видимому, с двумя обстоятельствами: сильным ростом сопротивления прослойки ортосиликата бария в случае катодов на кремнистом никеле [Л. 91, 92] и возможным отравлением катода остаточными газами в условиях, когда активирующее влияние тока, проходящего сквозь оксидный слой, отсутствует [Л. 90].

Однако если в качестве керна катода используется никель, не содержащий кремния, и катод работает в хороших вакуумных условиях, то работа в ждущем режиме не приводит к нежелательным последствиям и долговечность в этом режиме может быть не меньше, чем в обычном режиме с отбором тока [Л. 8, 96].

В связи с появлением долговечных ламп с оксидными катодами, работающих в течение многих тысяч и десятков тысяч часов, встал вопрос о прогнозировании индивидуальной долговечности ламп по данным кратковременных испытаний.

Большой комплекс работ, посвященных этому вопросу, не позволил, однако, полностью решить эту проблему вследствие сложности и взаимозависимости явлений в электронной лампе и катоде.

Определение давления остаточных газов в приборах [Л. 92] не позволило установить однозначно его связи с долговечностью катода. Это естественно, так как наряду с приборами, долговечность которых определяется отравлением катода, существуют и приборы, долговечность которых определяется испарением активного вещества с катода и другими причинами. В связи с этим не нашел себе практического применения и метод прогнозирования срока службы путем форсированного отравления катода за счет повышения нагрузки на электроды прибора.

Однако некоторые из разработанных методов и приемов, если и не решают проблему в целом, то позволяют выявить такие приборы, которые могут вскоре выйти из строя. К таким методам относится испытание при-

боров в течение, примерно, одной десятой времени ожидаемого срока службы. При этом у испытуемых ламп периодически измеряются: анодный ток, крутизна и вакуум. Помимо этого, контролируется сопротивление прослойки между керном и оксидным слоем и эмиссионный ток при низкой температуре катода ($600\text{--}700^\circ\text{K}$) [Л. 99]. Если в процессе испытания ламп не обнаруживается каких-либо значительных изменений параметров, характеризующих изменение вакуума или активности катода, то лампу считают способной нормально работать в течение длительного времени.

Для раннего обнаружения ламп, которые вскоре могут выйти из строя, могут использоваться методики, более чувствительные к изменению эмиссионных характеристик катода, чем обычные параметры вакуумных приборов (крутизна, ток катода). Для этой цели можно использовать измерение тока эмиссии при низкой температуре, измерение шумов [Л. 93, 103], крутизны и тока катода при недокале, а также определение величины катодного тока при кратковременном выключении накала [Л. 94].

Во многих типах современных СВЧ приборов требуется плотность тока с катода в статическом режиме порядка сотен миллиампер на 1 см^2 . В этих случаях обычно используются другие типы эффективных термокатодов (см. главы 5, 6, 7). Однако усовершенствования оксидных катодов и улучшение вакуумных условий в приборах, проведенные в последнее время, позволяют эксплуатировать оксидные катоды при плотности тока в 10—20 раз более высокой, чем обычно, т. е. при $0,5\text{--}1\text{ а/см}^2$. Данные, приведенным на рис. 2-34, показывают, что такой ток можно отбирать с катода при температуре $950\text{--}1000^\circ\text{K}$, т. е. при температуре вполне допустимой для оксидного катода. Однако для успешной работы катода в этом режиме необходимо считаться с тем, что проходящий сквозь слой ток разогревает его и при высоком сопротивлении слоя (порядка нескольких ом) мощность этого дополнительного разогрева может стать равной или даже превысить мощность накала ($\sim 2\text{ вт/см}^2$), что резко сокращает долговечность катода. Для уменьшения такого нагрева оксидный слой должен иметь минимальную толщину и минимальное сопротивление.

Обследование работы оксидных катодов на чистом электролитическом никелевом керне в режиме непрерывного отбора тока было проведено Б. М. Царевым.

Из табл. 2-6, в которой приведены результаты такого обследования, видно, что величина тока, который можно отбирать в постоянном режиме при температуре катода $1\,120^{\circ}\text{K}$, ограничена не недостатком его эмиссионной способности, а отравлением, которое возникает

Таблица 2-6

Результаты испытания катодов в режиме отбора постоянного тока

Активная поверхность керна, см^2	Максимальный ток, ма	Максимальная нагрузка на анод, вт	Достигнутая плотность тока, а/см^2	Причина, ограничивающая предельный ток
0,5	750	600	1,5	Насыщение, вызванное отравлением выделяющимися с анода газами
0,19	800	1 000	4,6	То же
0,18	800	1 200	4,9	" "
0,08	700	1 100	8,9	Сильный перегрев анода
0,04	860	1 900	22	То же
0,02	780	1 900	36	" "
0,018	670	1 600	37	" "

вследствие перегрева анода и выделения из него газов. Несколько ламп с такими катодами было испытано на долговечность. Одна из ламп проработала с отбором тока $0,5 \text{ а/см}^2$ в течение 800 ч без существенного ухудшения характеристик. Вторая лампа работала с отбором тока $4,75 \text{ а/см}^2$. Во время испытания не было отмечено заметного перегрева катода. Однако после 50 ч работы величина тока изменилась, что было связано, как показало вскрытие лампы, с испарением оксидного слоя.

Испытания катодов при еще более высокой плотности тока показали, что ток быстро падает в первые часы работы, а оксидное покрытие распыляется.

В работе [Л. 95] оксидные катоды испытывались на долговечность с отбором тока 500 ма/см^2 . Было показано, что при температурах $1\,070 - 1\,090^{\circ}\text{K}$ оксидные катоды с керном из чистого никеля сохраняют свои характеристики вплоть до 7 000 ч, а катоды с кернами из активных материалов — до 3 000 ч. Эти результаты по-

казывают, что отбор тока до $0,5 \text{ а/см}^2$ не вызывает вторичных эффектов (разогрев слоя, электродитическое разложение слоя и т. п.), приводящих к сокращению долговечности катода по сравнению с обычным режимом. Это подтверждается также исследованием испарения активных компонентов оксидного покрытия во время работы катодов с керном из чистого никеля при температуре 1310°К с отбором тока различной плотности, которое показало, что скорость испарения бария не возрастает с увеличением плотности тока вплоть до $2,5 \text{ а/см}^2$. Полученные данные показывают, что в таких катодах, правда при очень высокой температуре, отсутствует также разогрев и электролитическое разложение оксидного слоя проходящим током [Л. 66].

Таким образом, полученные данные указывают на возможность эксплуатации катодов с отбором тока $0,5\text{—}1 \text{ а/см}^2$ в постоянном режиме. Рабочая температура катода при этом не должна превышать 1100°К , а вакуум должен быть лучше $10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$

Оксидные катоды широко используются в приборах, работающих в импульсном режиме. Как видно из рис. 2-34, оксидные катоды позволяют отбирать в импульсном режиме ток до 60 а/см^2 и даже до 100 а/см^2 . Однако это возможно только при таких температурах, при которых долговечность катода не превышает $500\text{—}1000 \text{ ч}$ (см. рис. 2-35). Если за приемлемый уровень долговечности катода при его работе в импульсном режиме выбрать $2000\text{—}3000 \text{ ч}$, то максимально допустимая плотность тока эмиссии должна быть понижена до $10\text{—}15 \text{ а/см}^2$ (температура катода $1070\text{—}1100^\circ \text{К}$), а при долговечности $10000\text{—}20000 \text{ ч}$ — до $3\text{—}5 \text{ а/см}^2$ (температура $1000\text{—}1030^\circ \text{К}$).

При таких значениях плотности тока искрение оксидного покрытия обычно не наблюдается.

Утомление катода во время импульса при такой плотности тока также не ограничивает величину тока, так как в случае хорошо активированных катодов форма импульса не меняется при увеличении его длительности вплоть до нескольких сотен микросекунд [Л. 101].

Более существенное ограничение отбираемого тока связано с разогревом катода током, проходящим через оксидный слой. Этот эффект необходимо учитывать при выборе режима работы катода (число и длительность

импульсов) и его конструкции (мощность накала, экраны). Разогрев оксидного слоя P_f определяется мощностью, выделенной в слое ($I^2 R_c$), и ее потерей за счет эмиссии электронов ($I\phi$):

$$P_f = (I^2 R_c - I\phi) \tau f. \quad (2-14)$$

С увеличением плотности тока доля первого члена существенно увеличивается и начинается заметный разогрев слоя. На величину мощности, выделяемой в слое, влияет его сопротивление. Оценка этой величины по данным рис. 2-37, 2-38 и 2-41 дает при рабочих темпера-

Таблица 2-7

Режимы работы оксидных катодов

Отбор тока	Срок службы, ч	Температура, °К
10—15 а/см ² в импульсном режиме до 10 мксек	2 000—3 000	1 070—1 100
3—5 а/см ² в импульсном режиме до 400 мксек		
0,4—0,7 а/см ² в непрерывном режиме		
3—5 а/см ² в импульсном режиме до 10 мксек	10 000—20 000	990—1 030
50—150 ма/см ² в постоянном режиме . .		

турах слоя 1—10 ом/см². Прямые измерения, проведенные в импульсном режиме [Л. 97], дают величину 1—5 ом/см². Оценка величины тока, при которой наступает равновесие между нагревом и охлаждением ($P_f=0$; $I^2 R_c=I\phi$ при $\phi=1,5$ эв, $R_c=1$ ом/см²) дает значение, равное 1,6 а/см². Это означает, что при плотности тока больше 1,6 а/см² должен начинаться разогрев оксидного слоя. Однако его мощность при малой длительности импульса и частоте посылок обычно невелика по сравнению с мощностью, излучаемой поверхностью катода (~ 2 вт/см²). При плотности тока 10 а/см² и $\tau f=10^{-3}$ он составляет 0,1 вт/см². При больших величинах τf этот эффект становится значительным, и его влияние на температуру катода необходимо учитывать [Л. 101].

Таким образом, анализ данных, полученных в последние годы, показывает, что в настоящее время имеется

возможность длительно эксплуатировать оксидные катоды в том числе и в более жестких, чем обычно принято в режимах.

В табл. 2-7 приведены режимы работы современных оксидных катодов и их ориентировочная долговечность.

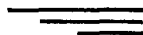
ЛИТЕРАТУРА

1. Никонов Б. П., Кулешова Т. Ф., Сб. «Рений», изд-во «Наука», вып. 2, 1964, стр. 193.
2. Эспе В., Технология электровакуумных материалов, Госэнергоиздат, 1962, т. 1.
3. Дешман С., Научные основы вакуумной техники, изд-во «Мир», 1964.
4. Несмеянов А. Н., Давление пара химических элементов, АН СССР, 1961.
5. Блискунов Н. А., Каменецкий И. Я., Технология производства электровакуумных приборов, Госэнергоиздат, ч. 1, 1959.
6. Лебединский М. А., Технология электровакуумного производства, Госэнергоиздат, ч. 1, 1961.
7. Рогельберг И. Л., Шпечинецкий Е. С., Цветные металлы, 1957, 11, 67.
8. Пархоменко В. С., Чистякова М. А., Востров Г. А., Кудряшова Г. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, 10, 1112.
9. Никонов Б. П., Царев Б. М., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 3, 313.
10. Герман Г., Вагенер С., Оксидный катод, Гостехиздат, 1949.
11. Амакасу и др., Сб. «Оксидный катод», под ред. Царева Б. М., Изд-во иностранной литературы, 1957, 46.
12. Райт, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 61.
13. Коган Р. Н., Лавров И. С., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1958, 8, 33.
14. Lander J. J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 892.
15. Кройт Г. Р., Наука о коллоидах, Изд-во иностранной литературы, т. 1, 1955.
16. Пархоменко В. С., Раскина Н. И., Ростачева В. И., Виноградов В. В., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1960, 8, 60.
17. Гипсман И. К., Иосилевич В. Л., Никонов Б. П., Смирнов В. А., Авторское свидетельство № 149508, 1962, Бюллетень изобретений № 16, 1962.
18. Гипсман И. К., Иосилевич В. Л., Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности, 1963, 11, 32.
19. Английский патент 868900, 1961.
20. Патент ФРГ 1081153.
21. Никонов Б. П., Смирнов В. А., Авторское свидетельство № 129754, 1960, Бюллетень изобретений, № 13, 1960.

22. Лавров И. С., Баранова В. И., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1958, 6, 37.
23. Горина М. Ю., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1958, 8, 18.
24. Пархоменко В. С., Гандельсман И. Л., Горина М. Ю., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1960, 10, 62.
25. Накамура и др., Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 83.
26. Шеферд. Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. 1, 1958, 152.
27. Формэн, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. 1, 28, 28—33.
28. Пархоменко В. С., Гнучев М. В., Бергер А. Ю., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1956, 4, 34.
29. Английский патент № 823900, 1959.
30. Патент США № 3024184.
31. Дидюков З. С., Лакокрасочные покрытия, Машгиз, 1962.
32. Патент ФРГ 973804.
33. Huber H., Freytag J. P., Le Vide, 1960, 87, 234.
34. Хэдли. Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. 1, 1958, 81.
35. Патент ФРГ 1012700, 1957.
36. Патент США 2974364, 1961.
37. Патент США 2998052, 1961.
38. Варади, Техника электронных машин, Изд-во иностранной литературы, 1963, 228.
39. Патент США 2993957, 1960.
40. Патент ФРГ 911157, 1954.
41. Патент США 3007075.
42. Lambert R. L., Proc. 6th Nat. Conf., 1963, 105.
43. Varadi P. F., Doolittle H. D., Ettre K., Spurch R. F., Proc. 6th Nat. Conf., 1963, 109.
44. Ettre K., Varadi P. F., Proc. 6th Nat. Conf., 1963, 179.
45. MacNair D., Proc. 6th Nat. Conf., 1963, 173.
46. Английский патент, 893230.
47. MacNair D., Proc. 6th Nat. Conf., 1963, 211.
48. Lander J. J., Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5794.
49. Eisenstein A., J. Appl. Phys., 1946, 17, 434.
50. Риттнер, Сб. «Оксидный катод», под ред. Л. Н. Добрецова, Госэнергоиздат, 1957, 75.
51. Васильев В. П., Радиотехника и электроника, 1962, 7, 9, 1574.
52. Jataka E., J. Appl. Phys., 1952, 23, 498.
53. Дальке, Сб. «Оксидный катод» под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 388.
54. Никонов Б. П., Ковтуненко Н. В., Радиотехника и электроника, 1965, 10, 7, 1301.
55. Вагнер, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1958, вып. 1, 135.
56. Кондаков Б. В., Ковтуненко П. В., Бундель А. А., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962, вып. 39, стр. 82.

57. Киселев А. Б., Никонов Б. П., Радиотехника и электроника, 1962, 7, 9, 1585.
58. Никонов Б. П., Электроника, 1958, 12, 97.
59. Шуппе Г. Н., Васильев В. П., Радиотехника и электроника, 1960, 5, 7, 1135.
60. Swalin R. A., Martin A. E., J. of Metals, 1956, 8, 567.
61. Swalin R. A., Martin A. E., Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., 1956, 206, 567.
62. Allison H. W., Moore J. E., J. Appl. Phys., 1958, 29, 842.
63. Берденникова Т. П., Техника завода «Светлана», 1932, сер. III, 2, 6.
64. Моргулис Н. Д., Пикус Г. Я., ФТФ, 1956, 26, 6, 1174.
65. Никонов Б. П., Отмахова Н. Г. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1494.
66. Дзантиев Б. Г., Миллер В. Б., Никонов Б. П., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 3, 431.
67. Eisenstein A., J. Appl. Phys., 1946, 17, 654.
68. Никонов Б. П., Тараш И. Л., Царев Б. М., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 8, 1043.
69. Schütze H. J., Dlouhy F., Vakuum-Technik, 1962, 8, 12, 221.
70. Grey L. E., Nature, 1951, 4248, 522.
71. Violet F., Reitmuller J., Ann. Radioelect., 1949, 4, 184.
72. Бейнар К. С., Никонов Б. П., Радиотехника и электроника, 1964, 9, 10, 1832.
73. Венема, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, 104.
74. Фри, Техника электронных ламп. Изд-во иностранной литературы, 1963, 326.
75. Wright D. A., Woods J., Proc. Roy. Soc. (L), 1952, 65B, 134.
76. Нергард, Сб. «Эффективные термокатоды», вып. 3, Госэнергоиздат, 1961, 7.
77. Негман J., Krieg O., Ann. Phys., 1949, 4, 441.
78. Находкин Н. Г., Зыков Г. А., ФТТ, 1961, 3, 5, 1436.
79. Пикус Г. Я., ФТТ, 1961, 3, 3, 736.
80. Inghram M. J., Chupka W. A., Porter R. F., J. Chem. Phys., 1959, 23, 2159.
81. Joung J., J. Appl. Phys., 1952, 23, 1129.
82. Wright D. A., Phys. Rev., 1951, 82, 574.
83. Eisenstein A., J. Appl. Phys., 1949, 20, 776.
84. Птушневский Ю. Г., ЖТФ, 1956, 26, 232.
85. Никонов Б. П., Стародубов И. П., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 430.
86. Моргулис Н. Д., Зингерман Я. П., Доклады АН СССР, 1951, 81, 5, 783.
87. Chip T. N., RCA Rev., 1960, 26, 2, 191.
88. Almer F. H. R., Kniper A., Phil. Techn. Rev., 1961/1962, 23, 1, 22.
89. Английский патент, 908096, 1961.

90. Кулик А. Е., Находкии Н. Г., Изв. АН СССР, серия физическая, 1956, 20, 10, 1096.
91. Weymouth J. E., J. Appl. Phys., 1951, 22, 80.
92. Metson J. H., Wagener S., Child M. F., Proc. IEE, 1951, pt. 3, 99, 69.
93. Dahlke W. H., Dlouhy F., Proc. IRE, 1958, Sept., 1639.
94. Bodmer M. J., IRE Trans., 1958, ED-5, 1, 43.
95. Востров Г. А., Чистякова М. А., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1958, 8, 4.
96. Андерсон, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, 176.
97. Fineman A., Eisenstein, J. Appl. Phys., 1946, 17, 8, 663.
98. Царев Б. М., Расчет и конструирование электронных ламп, Госэнергоиздат, 1961, 258.
99. Сеитеспри, Менье, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 412.
100. Швейцер, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 93.
101. Вагин Л. Н., Радиотехника и электроника, 1962, 7, 9, 1608.
102. Спаркс и Филлип, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. 1, 1958, 64.
103. Уолк, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, 265.
104. Ради, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, 192.



ГУБЧАТЫЕ ОКСИДНОНИКЕЛЕВЫЕ КАТОДЫ**3-1. КАТОДЫ, НАСЫЩАЕМЫЕ АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ
ПОСЛЕ СПЕКАНИЯ ГУБКИ**

Губчатые оксидноникелевые катоды — один из вариантов оксидных катодов. В этих катодах с целью повышения стойкости к искрению при высоких напряжениях и увеличения запаса активного вещества создается развитая поверхность зерна катода или само тело катода имеет пористую губчатую структуру.

В связи с этим удобно разделить губчатые катоды на две группы. К первой группе относятся катоды из спеченной пористой металлической заготовки, пропитываемой активным составом. Во второй группе тело катода изготавливается из смеси активного вещества с никелевым порошком и затем спекается.

Рассмотрим сначала технику изготовления и свойства катодов первой группы. К ней относятся следующие типы катодов: сетчатые, ячеистые, ламельные и губчатые катоды.

Сетчатые катоды представляют собой никелевый kern с наваренной сеткой, ячейки которой заполнены чистыми карбонатами щелочноземельных металлов или их смесью с никелевым порошком [Л. 1].

Ячеистые катоды (рис. 3-1) состоят из большого числа никелевых трубок диаметром в несколько десятых миллиметра, зажатых в обойму из молибдена и спеченных с помощью никелевого порошка [Л. 10]. Высота трубок около 1 мм. Трубки и пространство между ними заполняются активным веществом.

Ламельные катоды образованы из ряда металлических ламелей с боковыми поверхностями, покрытыми эмиттирующим веществом (рис. 3-2). Такой тип катода обладает большим запасом активного вещества, особенно в тех случаях, когда ламели армированы сеткой или покрыты никелевой губкой. Этот вариант катода устойчив к ионной бомбардировке.

Губчатый катод, представляющий собой керн с никелевой губкой, пропитанной активным веществом, — основной тип катода магнетронов [Л. 2] и импульсных клистронов. Различные варианты губчатого катода используются в импульсных модуляторных лампах, водородных тиратронах и др.

В зависимости от значений и условий рабо-

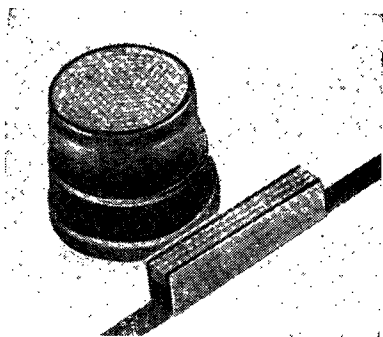


Рис. 3-1. Ячеистый катод.

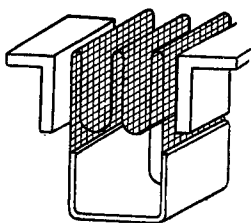


Рис. 3-2. Ламельный катод.

ты применяются три варианта губчатого катода (рис. 3-3): а) катод, на поверхность керна которого нанесена мелкая губка из порошка с размером частиц до 40 мкм, увеличивающая поверхность контакта оксидного покрытия с керном; б) катод с толстой губкой из крупного порошка с размером частиц 40—70 мкм и даже 70—120 мкм, поры которой заполнены активным веществом; в) то же, что в п. «б», но сверху дополнительно нанесен слой активного вещества. Этот вариант катода, так же как катод по п. «а», обладает всеми свойствами обычного оксидного катода, но имеет бо́льший запас активного вещества, а кроме того обеспечивает хороший контакт оксидного слоя с керном.

Губчатые оксидные катоды весьма разнообразны по форме и размерам. На рис. 3-4 приведены некоторые

конструкции катодов для модуляторных ламп (а), магнетронов (б), клистронов (в), и водородных тиратронов (г).

Основным материалом, необходимым для изготовления губчатых катодов, является порошок никеля с размером частиц 20—120 мкм и различным фракционным составом в зависимости от типа катода. Порошок никеля получают тремя способами: а) разложением карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при температуре 300°С в специальных установках; б) электролизом водных растворов солей никеля при большой плотности тока (10—50 а/дм²); в) восстановлением порошка окиси никеля в водороде. Первым способом получается в основном порошок с размером частиц менее 5 мкм и большим содержанием углерода. Второй—дает более крупный порошок, но с большим содержанием посторонних примесей. Третий способ наиболее широко применяется в промышленности, так как позволяет получать чистые порошки и легко регулировать размер частиц за счет выбора режима восстановления окиси никеля. Размер частиц порошка увеличивается с повышением температуры, времени восстановления и размера частиц исходной окиси никеля.

Обычно порошок окиси никеля, полученный разложением щавелевоокислого никеля в муфельной печи на воздухе, восстанавливают в водороде при температуре 700—800°С в течение 1—2 ч. Получившаяся масса размалывается в барабанах и порошок рассеивается на фракции. Размол ведется в герметичных стальных барабанах, дно, крышка и стенки которых футерованы нике-

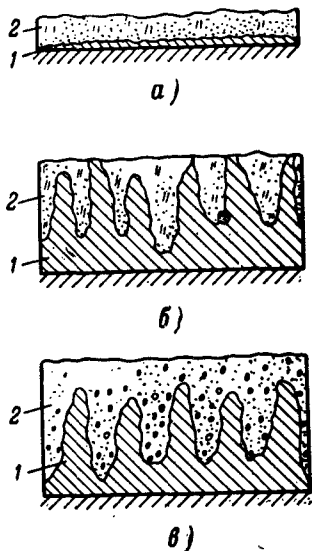
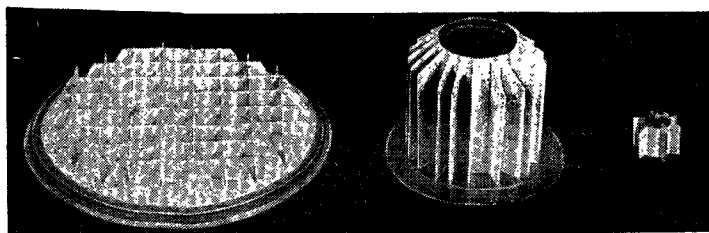
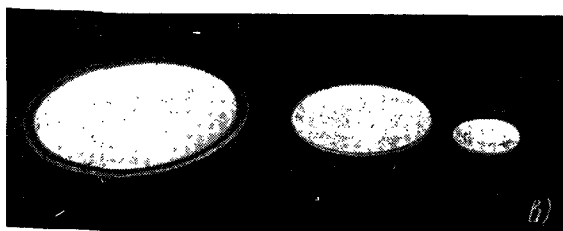
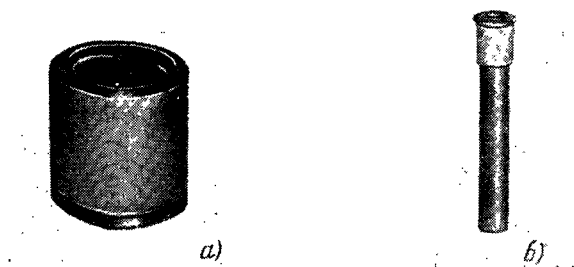


Рис. 3-3. Технологи́ческие варианты губчатых оксидноникелевых катодов.

а — тонкая губка, улучшающая сцепление и увеличивающая запас активного вещества; б — губка с запасом активного вещества; в — губка с запасом и дополнительным тонким слоем активного вещества; 1 — губка; 2 — оксидное покрытие.

лем. Барабан заполняется шарами или цилиндрами из никеля.

Крупнозернистый порошок никеля может быть приготовлен из мелкозернистого порошка, для чего последний окисляют в муфельных печах при температуре $400-700^{\circ}\text{C}$, а затем восстанавливают в водороде при $750-850^{\circ}\text{C}$. Полученные конгломераты размалывают и отсеивают на фракции.



г)

Рис. 3-4. Разновидности катодов.

а, б — цилиндрические; в — торцевые сферические; г — ребристые.

Для изготовления губчатых катодов используются три основные фракции порошка: менее 40, 40—70, 70—125 *мкм*. Самая мелкая фракция порошка (менее 40 *мкм*), получаемая при рассеивании на ситах, обычно содержит очень много частиц размером менее 20 *мкм*, которые уменьшают пористость губки. Седиментационное разделение такого порошка обычно затруднено вследствие его быстрого оседания на дно ванны, поэтому отделение мелких частиц ведут в сосуде, изображенном на рис. 3-5, в котором порошок непрерывно промывается в потоке воды, отрегулированном таким образом, чтобы частицы размером менее 20 *мкм* уходили в другой сосуд.

По химическому составу порошок должен соответствовать требованиям, предъявляемым к наиболее чистым сортам никелевых сплавов для кернов катодов. Содержание таких примесей, как кремний, марганец и железо, не должно превышать 0,01 %, а серы, свинца, цинка — 0,005 %.

Изготовление губчатых катодов производится несколькими методами. Один из них заключается в следующем [Л. 2, 3, 4]:

1. На молибденовый kern методом пульверизации наносится тонкий слой мелкого никелевого порошка, который затем припекают в сухом водороде при 1 200° С.

2. Никелированный молибденовый или просто никелевый kern катода вставляется в оправку из окисленной нержавеющей стали и зазор между оправкой и kernом катода заполняется на вибростенде никелевым порошком (рис. 3-6).

3. Оправка с kernом катода отжигается в водороде при 800—900° С для предварительного спекания никелевой губки, затем оправка разбирается и kern дополнительно спекается в водороде при 1 200—1 250° С в течение 1 ч.

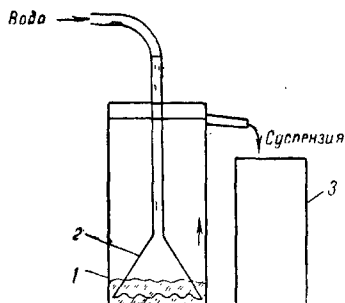


Рис. 3-5. Схема установки для отделения мелких частиц порошка.

1 — порошок; 2 — воронка; 3 — приемник для сбора мелкого порошка.

4. Губка пропитывается суспензией карбоната в амилацетате. Для этого медленно вращающийся катод пропитывают суспензией из шприца; иногда ее наносят волосной кисточкой. После высыхания избыток карбоната удаляют никелевым шпателем. В некоторых случаях пропитанную губку обжимают до нужных размеров в оправках, при этом губка уплотняется и приобретает вид гладкой металлической поверхности.

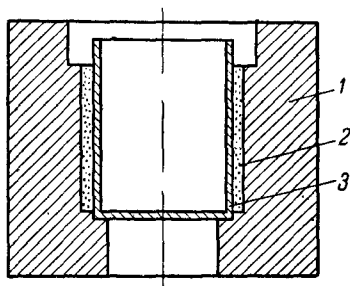


Рис. 3-6. Оправки для спекания никелевого порошка с керном катода.

1 — оправка; 2 — порошок; 3 — кери катода.

В [Л. 4] рекомендуется при изготовлении цилиндрических крупногабаритных катодов использовать графитовые оправки, так как графит имеет небольшой коэффициент расширения и не спекается с губкой. Этот способ применяется также для нанесения порошка на керны торцевых катодов.

Для изготовления губчатых катодов сложных форм и больших размеров (рис. 3-4,з) требуется сложный инструмент и специальные приспособления для уплотне-

ния порошка между керном катода и оправкой. Поэтому обычно для покрытия таких катодов используется порошок никеля с размером частиц 20—40 мкм, который наносится на кери катода методом пульверизации. Толщина слоя равна 50—60 мкм (вес 18—24 мг/см²).

Крупный порошок, который обычно используется для изготовления наиболее распространенных технологических вариантов губчатых катодов (рис. 3-3,б, в), не может быть нанесен таким методом вследствие быстрого отстаивания суспензии и плохого ее распыления. В таких случаях используется способ намазки суспензий с коллоксилином. Этот способ универсален, но малопроизводителен и не обеспечивает равномерного покрытия поверхности катода.

Для улучшения качества губчатых покрытий катодов предложен способ нанесения сухого порошка без связующего вещества [Л. 8]. Этот способ заключается в следующем: на поверхность керна катода наносится тонкий

слой раствора коллоксилина и пока он еще не высох, напыляется порошок. Если необходимо получить большую толщину слоя, то эту операцию повторяют 2—3 и более раз.

Слой коллоксилина наносится из пистолета-распылителя, а порошок — из специальных пистолетов с вибраторами. На рис. 3-7 показана схема такого пистолета. Порошок из бункера 1 просыпается через сито 2, которое

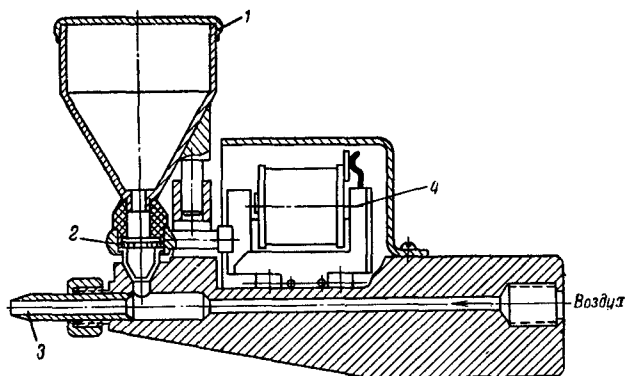


Рис. 3-7. Схема пистолета для напыления сухого порошка.

вибрирует под действием электромагнита 4, в канал 3 и струей воздуха выносится наружу. Размер отверстий сита подбирается таким образом, чтобы порошок просыпался через него только при включении вибратора. Этот способ позволяет наносить на поверхность катодов порошки любого металла с размером частиц до 150 мкм. На рис. 3-8 показана фотография полуавтомата для нанесения металлического порошка и эмиссионного вещества на цилиндрические керны катодов. Пистолеты для распыления связующего вещества и сухого порошка закрепляются на одной каретке, которая с заданной скоростью перемещается вдоль вращающегося катода. Процесс нанесения повторяется несколько раз. Станок допускает изменение скорости вращения катодов и перемещения каретки в широких пределах и позволяет наносить покрытия на катоды диаметром от 3 до 30 и длиной до 600 мм. Цикл покрытия катодов задается с помощью программирующего устройства.

Аналогичный комплект распылителей используется в устройстве для покрытия кернов сферических катодов [Л. 9]. Для того чтобы обеспечить постоянную скорость движения любой точки катода относительно распылите-

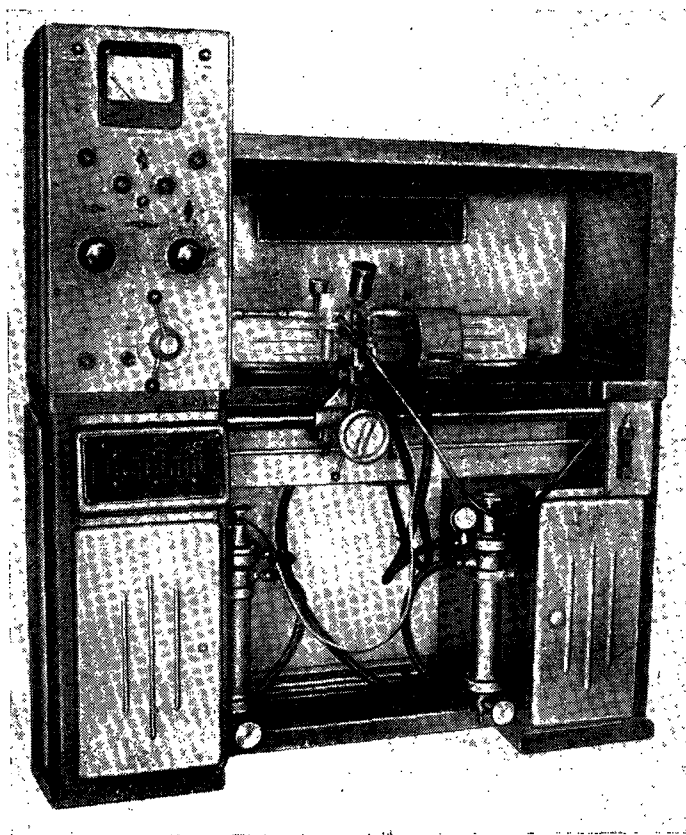


Рис. 3-8. Полуавтомат для покрытия цилиндрических катодов губкой и активным веществом.

ля, он закрепляется в оправке, которая качается вокруг центра, расположенного от катода на расстоянии, равном радиусу сферы катода. Кроме того, катод поворачивается после каждого прохода на небольшой угол. Эти два движения позволяют последовательно наносить

порошок никеля равномерным слоем на всю поверхность керна катода.

Никелевый порошок может наноситься на ленту в виде вязкой суспензии; лента затем проходит через магнитное поле, ориентирующее частицы никеля перпендикулярно ее поверхности; там же производится сушка суспензии. Способ позволяет увеличить пористость и однородность никелевой губки [Л. 19].

Равномерно шероховатая структура поверхности керна катода может быть обеспечена также методом, применяющимся для изготовления мелкоструктурных сеток. КERN катода покрывают тонким слоем светочувствительного лака, затем производится засветка через трафарет и химическая обработка керна. Глубина впадин, получаемая на кернах катода при травлении, может достигать 50 мкм [Л. 18].

Для изготовления никелевой губки может быть использовано осаждение порошка никеля электролитическим способом [Л. 22] или методом катафореза из суспензий [Л. 23, 24]. В последнем случае в связи с тем, что крупные порошки никеля легко оседают на дно ванны, анод выполнен в виде шнековой мешалки, перемешивающей суспензию во всем объеме ванны.

Заполнение губки активными веществами. Эмиссионное вещество вводится в поры губки из жидкой суспензии, которая растекается по поверхности губки и проникает в нее. Процесс нанесения повторяют несколько раз, пока не заполнятся все поры губки. Суспензия может наноситься кисточкой или шпателем. Для нанесения суспензии на цилиндрические катоды может быть использовано приспособление, установленное на полуавтомате (рис. 3-8) и показанное на рис. 3-9. В этом приспособлении суспензия постоянно перемешивается мешалкой 1

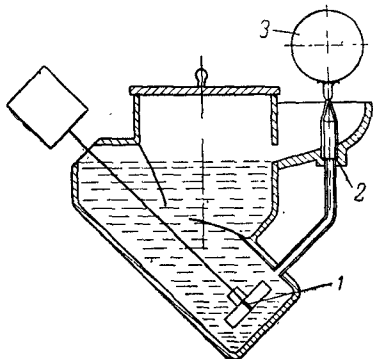
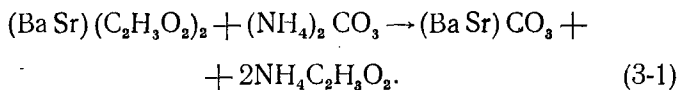


Рис. 3-9. Схема узла для покрытия цилиндрических губчатых катодов активным веществом.

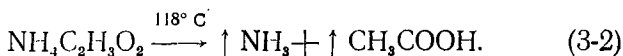
1 — центробежный насос для подачи суспензии; 2 — сопло; 3 — катод.

и фонтанирует из сопла 2 на вращающийся катод 3. Приспособление перемещается вдоль катода и губка заполняется активным веществом. Для ускорения процесса введения в губку активного вещества между катодом и корпусом приспособления может прикладываться разность потенциалов и дополнительно идти процесс катодфореза. Активное вещество в губчатые катоды может вводиться также с помощью метода пульверизации, но с использованием таких суспензий и режимов покрытия, при которых на поверхность губки наносится жидкий слой, легко проникающий в поры губки.

Известно несколько других методов пропитки пористой никелевой губки карбонатами. Так, Балаш и др. [Л. 5] вводили в поры губки насыщенный раствор ацетата бария и стронция. Затем катод обрабатывался в концентрированном растворе углекислого аммония, при этом в порах губки получались карбонаты щелочноземельных металлов и уксуснокислый аммоний:



Уксуснокислый аммоний удаляется в процессе сушки катода:



Апельбаум пропитывал поры губки при 78°C расплавленной гидроокисью бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которая впоследствии превращалась в карбонат при пропитке губки насыщенным раствором карбоната аммония [Л. 6].

Возможен другой способ покрытия губки карбонатом. Суспензия наносится толстым слоем на поверхность губки. Катод помещается под колпак, из которого откачивается воздух. Затем в систему вновь напускается воздух, под давлением которого поры губки заполняются карбонатом. Процесс намазки и пропитки повторяют несколько раз до полного заполнения губки.

Основные технические характеристики губчатых оксидных катодов приведены в табл. 3-1, из которой видно, что запас активного вещества в губчатых катодах

несколько больше, чем в обычных оксидных катодах, и что лучшее отношение веса эмиссионного вещества к весу никелевой губки у катодов, губка которых нанесена методом распыления сухого никелевого порошка.

Эмиссионные характеристики губчатых катодов с дополнительным оксидным слоем (рис. 3-7) не отличаются от характеристик обычных оксидных катодов. Несколько

Таблица 3-1

Технологические данные губчатых оксидоникелевых катодов

Тип покрытия (см. рис. 3-3)	Метод нанесения губки	Величина частиц порошка, $\mu\text{м}$	Вес порошка, $\text{мг}/\text{см}^2$	Толщина губки, мм	Вес эмиссионного вещества в губке, $\text{мг}/\text{см}^2$	Вес дополнительного слоя, $\text{мг}/\text{см}^2$
<i>a</i>	Пulверизация	20—40	18—22	50—70	8—10	2—3
<i>б</i>	Намазка из вязкой суспензии	40—70	35—40	150—180	12—15	—
<i>б</i>	Напыление сухого по- рошка	40—70	30—35	130—160	16—20	—
<i>б</i>	Формовка и спекание в оправках	40—70	80—160	200—400	20—24	—
<i>б</i>	Напыление сухого по- рошка	70—120	10—12	120	22—25	—
<i>в</i>	Напыление сухого по- рошка	40—70	30—35	130—160	16—20	2—3

большой запас активного вещества в таких катодах позволяет им устойчиво работать при несколько более высокой температуре по сравнению с обычными оксидными катодами. Эмиссионные характеристики катодов с крупным никелевым порошком (70—120 $\mu\text{м}$), если последний нанесен в виде отдельных редко расположенных на поверхности катода частиц, также близки к характеристикам обычных катодов, так как они являются, по существу, обычными оксидными катодами с повышенными электрической прочностью и запасом активного вещества. Стойкость к ионной и электронной бомбардировке таких губчатых катодов близка к стойкости обычных оксидных катодов. Эти катоды редко применяются в магнетронах, где обычно используется вариант губча-

8—2003 113

того катода (рис. 3-3,б), на поверхности которого отсутствует дополнительный слой эмиссионного вещества. Такой катод обладает большей стойкостью к бомбардировке, чем обычный оксидный катод, но имеет несколько худшие эмиссионные характеристики.

Б. М. Царев показал, что эмиссионные характеристики губчатых катодов эквивалентны характеристикам оксидных катодов с тонким покрытием толщиной 10—20 мкм

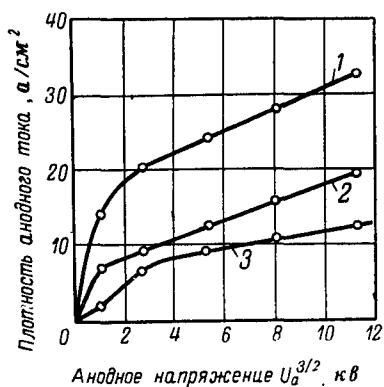


Рис. 3-10. Импульсные характеристики губчатых оксидноникелевых катодов с плотным (1) и обычным покрытием (2 и 3).

пульсном режиме при длительности импульса 3 мксек, частоте повторения 50 имп/сек и при температуре катода 1120° К. Результаты испытаний, приведенные на рис. 3-10, показывают, что с губчатых катодов с плотным оксидным покрытием можно отбирать ток в 2—2,5 раза больше, чем с обычных губчатых катодов.

В связи со спецификой работы губчатых катодов в магнетронах особый интерес представляют: определение температуры катода во время работы магнетрона, вторичная электронная эмиссия катода, исследование устойчивости катодов к электронной бомбардировке.

При измерении температуры катода в работающем магнетроне [Л. 7] было показано, что она может увеличиваться на несколько сот градусов. Этот дополнительный нагрев зависит от плотности тока, частоты и длительности импульсов, начальной температуры катода,

и что с них возможен отбор тока в импульсном микросекундном режиме не более 10 а/см² при температуре катода 1100—1120° К.

В связи с тем что катоды с плотным карбонатным покрытием имеют хорошие эмиссионные характеристики при малой толщине слоя (см. § 2-6), были испытаны катоды, губка которых заполнялась эмиссионным веществом по технологии нанесения плотного покрытия (см. § 2-3). Из-

мерения проводились в им-

типа его покрытия, конструкции и состояния активности. Зависимость этого эффекта от многих факторов затрудняет проведение расчетов. Поэтому выбор рабочей температуры катода в конкретной конструкции прибора проводится после соответствующего экспериментального обследования.

Кроме повышения средней температуры, в импульсном магнетроне имеет место увеличение температуры катода во время импульса. Для губчатых катодов, работающих при нормальной температуре ($1050\text{--}1100^\circ\text{K}$) в микросекундном режиме с отбором тока $3\text{--}5\text{ а/см}^2$, оно не превышает нескольких градусов, а для обычных оксидных катодов — 20° [Л. 17].

Коэффициент вторичной электронной эмиссии губчатого оксидноникелевого катода обычно лежит в пределах $4,5\text{--}5,5$. Однако его значение может существенно изменяться во время бомбардировки катода. Это было отмечено уже в первых работах, посвященных исследованию устойчивости оксидных катодов к электронной бомбардировке [Л. 12, 13]. При этом в зависимости от активности катода, его температуры и других условий коэффициент вторичной электронной эмиссии и ток термоэмиссии могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

Электронная бомбардировка окислов щелочноземельных металлов приводит к выделению из них атомов кислорода и металла [Л. 11, 14]. Первые количественные исследования скорости выделения бария и стронция из соответствующих окислов под действием электронной бомбардировки были проведены с помощью метода радиоактивных изотопов [Л. 11, 15]. В этих работах показано, что скорость испарения бария и стронция из соответствующих окислов экспоненциально растет с температурой, линейно увеличивается с увеличением плотности тока бомбардирующих электронов и несколько уменьшается с увеличением их энергии. Выход (число атомов, выделяющихся из покрытия на один первичный электрон) равен для окиси бария $3,9 \cdot 10^{-7}$ при энергии электронов 150 эв и температуре образца 710°K , а для окиси стронция при тех же условиях — $5,6 \cdot 10^{-6}$.

Варго и Шефферд [Л. 25] исследовали выделение кислорода и щелочноземельного металла во время электронной бомбардировки окиси стронция. Выделение кислорода определялось с помощью омегатрона, а строн-

ция — с помощью радиоактивного изотопа Sr-89. В отличие от предыдущих работ образцы тщательно обезгаживались, тренировались отбором тока и электронной бомбардировкой до тех пор, пока не прекращалось выделение адсорбированных газов.

Измерения показали, что пороговая энергия бомбардирующих электронов, необходимая для начала газовыделения из нетренированной мишени, лежит между 4 и 5 эв. На тренированных мишенях выделение кислорода начинается при энергии бомбардирующих электронов 14 эв, скорость его выделения пропорциональна квадрату плотности тока и увеличивается с ростом энергии электронов. Скорость выделения стронция меняется с увеличением плотности тока значительно быстрее, чем кислорода, и сильно зависит от температуры.

В табл. 3-2 приведены скорости выделения кислорода и стронция при различных значениях плотности бомбардирующего пучка и температуры мишени (энергия электронов равна 200 эв).

Таблица 3-2

Выделение кислорода и стронция при бомбардировке окиси стронция

Плотность тока, ma/cm^2	Температура мишени, °C	Скорость выделения, $at/cm^2 \cdot сек \cdot 10^9$	
		Стронций	Кислород
7,5	300	1	16
12,5	350	1	41
25	550	$16 \pm 3,5$	162
50	700	391 ± 39	652

Аналогичные зависимости были получены для окислов бария и магния. Наибольшая скорость выделения кислорода при одинаковой энергии бомбардирующих электронов оказалась у MgO и наименьшая — у BaO. Пороги диссоциации равны 9,5 эв для BaO и 16,9 эв для MgO. Выход атомов стронция на один электрон зависит от плотности тока и в условиях, аналогичных приведенным в работе [Л. 15], равен примерно 10^{-7} .

Исследование диссоциации окиси стронция при электронной бомбардировке проводилось с использованием масс-спектрометра [Л. 16].

Результаты рассмотренных работ можно резюмировать следующим образом:

1. Электронная бомбардировка не полностью обезгаженного и не активированного катода удаляет из него газы. Этот процесс необратим и переводит катод в активное состояние быстрее, чем простая прокалка.

2. Дальнейшая бомбардировка при низкой температуре катода ведет к накоплению избытка щелочноземельного металла, снижению термоэмиссии и коэффициента вторичной электронной эмиссии катода. После прекращения бомбардировки катод возвращается в исходное состояние.

3. Повышение температуры катода облегчает испарение и диффузию избыточного металла и уменьшает влияние электронной бомбардировки на свойства катода, но одновременно существенно увеличивается скорость испарения активного вещества и уменьшается срок службы катода.

3-2. ГУБЧАТЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ НА РЕНИЕВОМ КЕРНЕ

Использование губчатых оксидных катодов на никелевом керне в магнетронах во многих случаях затруднено вследствие низкой механической и термической устойчивости никеля при повышенных температурах.

Тугоплавкие металлы — вольфрам, молибден и особенно тантал активно реагируют с окислами щелочноземельных металлов, что приводит к повышенному испарению активных компонентов, появлению нежелательных соединений в покрытии и ухудшению эмиссионных свойств катодов [Л. 20, 21].

В отличие от этих металлов рений, помимо хороших термических и механических характеристик, обладает химическими свойствами, близкими к свойствам благородных металлов. В связи с этим было предложено использовать в губчатых оксидных катодах керн и губку из рения [Л. 26]. Осуществление этого предложения стало возможным благодаря выполнению комплекса работ по изготовлению рениевого порошка и жести [Л. 27].

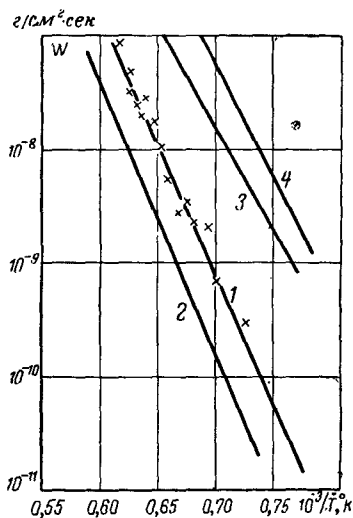
Результаты химического анализа этих материалов приведены в табл. 3-3.

Рениевый лист достаточно дуктилен, что позволяет после отжига в вакууме или водороде при температуре

Химические анализы рениевой ленты и порошка

Материал	Кальций	Молибден	Никель	Алюминий	Железо	Кремний	Магний
Лента	0,001	0,0007	0,01	0,001	0,015	0,002	0,001
Порошок . . .	0,0006	0,006	0,001	0,002	0,021	0,001	0,001

2 100—2 200° К выдавливать из него колпачки диаметром 4 мм и глубиной до 2 мм. Обследование свариваемости рения контактной электросваркой показало, что при



одинаковых толщине листа, токе и давлении листы рения свариваются гораздо лучше, чем листы молибдена, и почти так же, как тантала [Л. 28].

Особый интерес для выяснения возможности использования рения в качестве материала керна катодов представляет реакционная способность рения по отношению к окислам щелочноземельных металлов. Необходимые данные были получены при исследовании испарения окиси стронция с рениевого керна в вакууме [Л. 28].

На рис. 3-11 приведена температурная зависимость скорости испарения окиси стронция, нанесенной на платиновый, рениевый, вольфрамовый и молибденовый

Рис. 3-11. Зависимость скорости испарения стронция с разных материалов подложки от температуры.

1.— рений; 2 — платина; 3 — вольфрам [Л. 20]; 4 — молибден.

керны. Из рисунка видно, что скорость испарения стронция с рения всего в 2—3 раза больше, чем с платины, и значительно меньше, чем с молибдена и вольфрама. Полученные данные указывают на чрезвычайно низкую восстановительную способность рения по отношению к окислам щелочноземельных металлов.

Исследование катодов на рениевом керне показало, что они удовлетворительно активируются и их эмиссионные характеристики аналогичны характеристикам катодов на никелевом керне [Л. 28, 31].

Таблица 3-4

Работа выхода катодов на рениевом керне

Покрытие катода	Температура, °K	$\tilde{\varphi}$, эв
(BaSrCa)CO ₃	870	1,6—1,7
(CaSrBa)CO ₃ с 16% BaCO ₃	970	1,8—1,9
(CaSr)CO ₃	1 020	2,0—2,2

В табл. 3-4 приведены эмиссионные характеристики катодов с различным составом покрытия на рениевом керне. Эти составы были выбраны на основании данных по испарению различных окислов щелочноземельных ме-

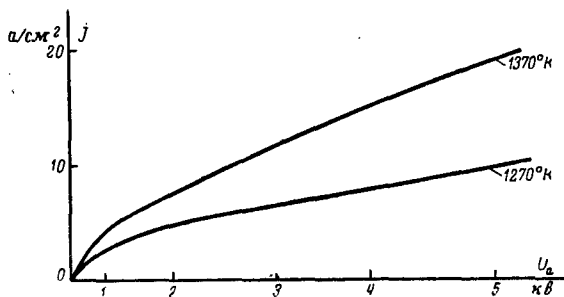


Рис. 3-12. Импульсные характеристики катодов на рениевом керне; покрытие (Ca Sr) CO₃.

таллов таким образом, чтобы они могли работать в широком диапазоне температур примерно от 1 050 до 1 300° K [Л. 32].

Результаты испытания катодов в импульсном режиме (1—3 мксек, 50 импульсов в секунду) приведены на рис. 3-12, 3-13. Рисунки показывают, что с катодов, покрытых карбонатом кальция-стронция, возможен отбор тока 1—5 а/см² в режиме пространственного заряда при температуре 1 270—1 370° K, а с катодов с добавкой 16%

BaCO_3 при температуре 1170—1270° К. В то же время отбор такого тока с катодов, покрытых обычным тройным карбонатом, возможен при температуре 1050—1100° К, т. е. такой же, как для губчатых оксидных катодов на никелевом керне (рис. 3-10).

Эти результаты необходимо учитывать при решении вопроса о рабочей температуре катодов на ренийевом кер-

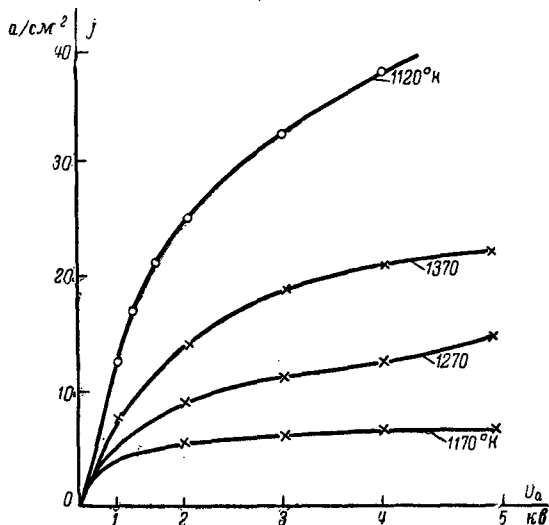


Рис. 3-13. Импульсные характеристики катодов на ренийевом керне: кружки — покрытие тройным карбонатом обычного состава; крестики — $(\text{CaSrBa})\text{CO}_3$ с 16% BaCO_3 .

не. Естественно, что для катода, покрытого тройным карбонатом с 16% BaCO_3 , она не должна существенно превышать 1070—1120° К (см. § 3-1), если рассчитывать на сохранение окиси бария в катоде во время его работы. Если же рассматривать добавку окиси бария только как фактор, способствующий активированию катода на начальных стадиях работы, то температура и срок службы такого катода будут определяться уже испарением второго по летучести компонента — окиси стронция.

Данные по испарению окиси стронция с ренийевого керна позволяют рассчитать срок службы катодов, пред-

полагая, что на потерю окиси стронция влияет только температура и не влияют электронная бомбардировка, разложение слоя проходящим током и другие факторы. Результаты таких расчетов приведены в табл. 3-5. Они

Таблица 3-5

Срок службы кальциево-стронциевых катодов на рениевом керне

Температура, °К	Скорость испарения стронция, $г/см^2 \cdot сек$	Время испарения $1 \cdot 10^{-3} г/см^2$ стронция, $ч$
1 490	$3 \cdot 10^{-9}$	100
1 390	$3 \cdot 10^{-10}$	1 000
1 300	$3 \cdot 10^{-11}$	10 000

показывают, что приемлемый срок службы катодов может быть получен при температуре ниже 1 390° К.

В связи с тем, что плотность тока термоэмиссии кальциево-стронциевых катодов как в непрерывном, так и в импульсном режимах работы не очень велика, их при-

Таблица 3-6

Коэффициенты вторичной электронной эмиссии оксидных катодов на рениевом керне

Покрывные катоды	Температура, °К	Коэффициент вторичной электронной эмиссии
$(BaSrCa)CO_3$	870	4,5—5,5
$(CaSrBa)CO_3$ с 16% $BaCO_3$	870	4,5—7,0
$(CaSr)CO_3$ 60:40%	1 070	4,5—6,5

менение целесообразно в приборах магнетронного типа с использованием вторичной электронной эмиссии. Значения коэффициентов вторичной эмиссии таких катодов приведены в табл. 3-6. Следует отметить, что коэффициент вторичной электронной эмиссии этих катодов так же, как окислов бария [Л. 33], тория, иттрия (см. § 4-4), зависит от степени активирования, и поэтому в табл. 3-6

приведены величины только для оптимально активированных катодов.

При использовании катодов в импульсном режиме с отбором тока в несколько десятков ампер на 1 см^2 существенное значение приобретает электропроводность оксидного слоя. Ранее было показано (см. рис. 2-39, 2-40), что при температуре $1300\text{—}1400^\circ \text{K}$ электропроводность окислов стронция и кальция имеет величину порядка $5 \cdot 10^{-5}\text{—}10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. несколько ниже электропроводности окиси бария при рабочей температуре оксидных катодов. Это обстоятельство, по-видимому, должно приводить к более раннему искрению катодов на основе $(\text{CaSr})\text{O}$, чем обычных оксидных катодов.

Испытания катодов на рениевом керне на срок службы при различной температуре показали, что катоды, покрытые $(\text{BaSrCa})\text{O}$ с 16% BaO , могут длительно работать при температуре ниже 1200°K , а рабочая температура катодов с окислами кальция и стронция может быть $1250\text{—}1300^\circ \text{K}$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что рений очень слабо реагирует с окислами щелочно-земельных металлов и что в результате такой реакции не образуется продуктов, отрицательно влияющих на эмиссионную способность оксидных катодов. Термо- и вторичноэмиссионные характеристики оксидных катодов на рениевом керне не отличаются от характеристик катодов на никелевом керне. Поэтому, а также благодаря высокой прочности рения при температуре выше 1300°K , малой летучести, хорошей свариваемости контактной электросваркой он может быть одним из лучших материалов для кернов оксидных катодов долговечных и надежных приборов. Механическая прочность рения позволяет также уменьшать толщину стенки керна катода, что, естественно, приводит к уменьшению времени разогрева катода. Наиболее целесообразно применение рения в качестве керна оксидных катодов в приборах магнетронного типа, в которых в настоящее время используется никелевый или молибденовый керн. В этом случае рений может быть использован как материал керна или как защитное покрытие, нанесенное на молибден тем или иным способом. Благоприятное влияние рения на эмиссию оксидных катодов позволяет успешно использовать его в сплавах с никелем [Л. 34].

Механические свойства сплавов никель-рений аналогичны свойствам сплавов никель-вольфрам. Сплавы не окисляются во время откачки и разложения карбонатов. Содержание рения в сплаве может меняться в пределах 1—30%.

3.3. ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ТИРАТРОНОВ И ГАЗОТРОНОВ

Оксидные катоды широко используются в газоразрядных приборах с ртутным, газовым и водородным наполнением [Л. 30, 35, 37]. Катод работает в этих приборах в условиях ионной бомбардировки, которая может приводить к его распылению. В приборах с ртутным наполнением может иметь место осыпание оксидного покрытия при включении напряжения накала после хранения прибора вследствие того, что ртуть, сконденсировавшаяся в покрытии катода, быстро испаряется и срывает его.

В водородных тиратронах водород, реагируя с окислами щелочноземельных металлов, образует молекулы воды, отравляющие катод и ухудшающие работу прибора; могут также идти реакции водорода с примесями к керну катода и другим деталям прибора с образованием нежелательных соединений. Плотность катодного тока в водородных тиратронах обычно выше, чем в других газоразрядных и вакуумных приборах, что ведет к повышению средней и особенно импульсной температуры катода. В таких условиях могут работать только губчатые оксидные катоды.

Катоды тиратронов в принципе мало чем отличаются от обычных губчатых оксидных катодов. В качестве материала керна используется чистый электролитический или плавленый в вакууме никель. Для уменьшения удельной нагрузки на поверхность катода и его габаритов применяются ребристые катоды различной формы (рис. 3-4). Для улучшения сцепления оксидного слоя с керном катода и увеличения запаса активного вещества используется губчатое покрытие двух типов (рис. 3-3, а, б). Покрытие наносится обычным способом с помощью распылителей. Затем губка заполняется карбонатом. В некоторых случаях катоды тиратронов изготавливаются из никелевой ленты, на поверхности которой уже имеется губка с введенной в нее оксидной массой. Формовка ленты производится на специальных приспособлениях.

Эмиссионные характеристики губчатых катодов, изображенных на рис. 3-3,а, значительно лучше, чем характеристики катодов, представленных на рис. 3-3,б. Поэтому первые обычно используются в импульсных водородных тиратронах, а вторые — в газотронах с газовым и ртутным наполнением [Л. 35]. Хорошо активированные катоды (см. рис. 3-3,а) работают в импульсном режиме без уменьшения тока во время импульса длительностью до 1 200 мксек [Л. 39]; однако во время отбора тока происходит существенный нагрев катода вследствие выделения в оксидном слое мощности P равной сумме:

$$P = P_r + P_p - P_e, \quad (3-3)$$

где P_r — джоулевы потери в оксидном слое;

P_p — мощность, приносимая на катод положительными ионами;

P_e — мощность, уносимая эмиттируемыми электронами.

Выделяющееся тепло распространяется по всему объему катода и повышает его среднюю температуру. Это заставляет поддерживать температуру катода в тиратроне при выключенном анодном напряжении ниже рабочей температуры, определяющей срок службы катода.

Импульсный и средний нагрев катода исследовался в гелиевом разряде. Для этой цели был сконструирован специальный экспериментальный диод, в котором можно было измерять среднюю температуру катода с помощью термопары, а температуру поверхности катода во время импульса — через светопровод с помощью фотоэлектрической установки [Л. 39, 40].

Давление гелия в экспериментах равнялось 0,5 мм рт. ст. Все измерения производились для «свободного» режима работы катода, т. е. когда разрядный ток был меньше тока эмиссии. Длительность импульсов изменялась от 100 до 1 200 мксек.

Изменение температуры поверхности оксидного катода в импульсном разряде длительностью $\tau = 1\,200$ мксек показано на осциллограмме 1 рис. 3-14. На этом же рисунке осциллограммы 2 и 3 изображают соответственно импульсы анодного тока и падения напряжения на диоде. На рисунке видно, что за время горения разряда температура поверхности оксидного покрытия уве-

личивается, а после прекращения разряда — медленно снижается.

Характер нарастания температуры поверхности оксидного катода в течение импульса длительностью 1 200 мксек изучался в разнообразных режимах работы катода: ток эмиссии менялся от 8 до 15 а/см², средняя температура повышалась от 1 120 до 1 220° К. Увеличение температуры во время импульса достигало 78°, при этом приращение температуры до 50% от максимальной наступало всего за 300—400 мксек.

Поверхность катода охлаждается в интервале между импульсами тем быстрее, чем меньше длительность импульса. Результаты экспериментов приведены на рис. 3-15, где по оси ординат отложена импульсная температура поверхности катода, а по оси абсцисс — время, отсчитываемое с момента прекращения разряда. Величина повышения температуры во время импульса зависит от проходящего тока и сопротивления оксидного слоя. Измеренные значения сопротивления оксидного слоя лежат в пределах 1—3 ом/см² при температуре катода 1 120° К, что хорошо согласуется с другими данными.

Во избежание интенсивного испарения бария с катода его средняя температура в импульсных газоразрядных приборах не должна превышать 1 120° К. Если длительность импульса не превышает 50 мксек, то импульсный нагрев катода (при $j \leq 15$ а/см²) невелик и не может существенно повлиять на долговечность катода. Однако при повышении длительности импульсов до 1 000 мксек и более температура катода во время импульса, а также в течение длительного времени после прекращения разряда может оказаться выше 1 170—1 220° К, что вызовет необходимость снижения удельных нагрузок катода. Ограничение удельных нагрузок катода

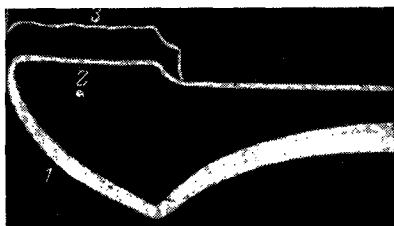


Рис. 3-14. Оциллограмма импульсной температуры катода.

1 — импульсная температура поверхности катода; 2 — импульс анодного тока; 3 — импульс падения напряжения на аноде.

импульсным нагревом должно наиболее сильно сказаться в режимах, когда импульсы длительностью в несколько сотен микросекунд следуют пачками и интервал между импульсами в пачке не превышает 500—2000 мксек.

Таким образом, допустимая плотность тока катода в водородных тиратронах при заданном сроке службы ограничивается повышением средней температуры катода, и только при работе в режиме очень длинных им-

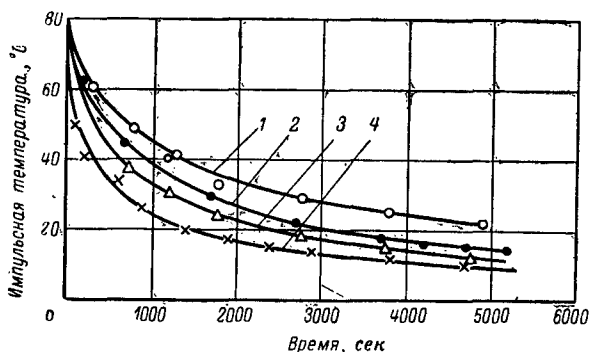


Рис. 3-15. Охлаждение поверхности катода в интервале между импульсами при различной длительности импульса. Средняя температура катода 1220°K .
1 — 1200 мксек; 2 — 800 мксек; 3 — 300 мксек; 4 — 100 мксек.

пульсов (более нескольких сот микросекунд) — нагревом катода во время импульса.

Поскольку допустимый верхний предел температуры связан с долговечностью катода и при долговечности в несколько тысяч часов не должен превышать 1100°K , отбираемый ток с катода, длительность импульса, частота повторения импульсов могут быть увеличены за счет снижения начальной температуры катода в нерабочем режиме (без отбора тока) или за счет понижения экономичности катодного узла. Снижение начальной температуры катода ниже 1000°K нецелесообразно, так как при этом эмиссия катода становится ниже отбираемого тока и в момент включения тиратрона катод работает в вынужденном режиме с интенсивной ионной бомбардировкой и большим падением напряжения на слое. Это приводит к нестабильности в работе и искрению.

Плотность тока с катода, на которую может быть рассчитан тиратрон, ограничивается током эмиссии при начальной температуре катода и не должна превышать 6—8 a/cm^2 . Ее величина может быть повышена за счет повышения начальной температуры катода до 1050° K, но, конечно, без увеличения рабочей температуры катода.

При работе катода в режиме длинных импульсов необходимо учитывать также нагрев катода во время импульса. Верхний предел средней температуры катода должен быть несколько ниже, чем в режиме коротких импульсов, вследствие увеличения влияния импульсной температуры катода на испарение активного вещества.

3-4. ПРЕССОВАННЫЕ ГУБЧАТЫЕ ОКСИДНОНИКЕЛЕВЫЕ КАТОДЫ

Дальнейшее усовершенствование губчатых оксидных катодов, направленное на упрощение технологии и увеличение теплопроводности и электропроводности оксидного слоя, запатентовали Кумс и Форстер [Л. 41] в 1951 г. и позднее описали Мак Нейр, Липч и Хенни [Л. 38]. Это так называемые матричные, формованные и прессованные катоды, представляющие собой смесь порошков никеля и карбонатов щелочноземельных металлов, спрессованную в виде плоского диска [Л. 49] или цилиндра, спеченных с молибденовой [Л. 42] или никелевой подложкой [Л. 50]. Этот тип катода также называют по предполагаемому принципу работы — пленка бария на никеле — барий-никелевым катодом (BN-катод [Л. 51]) или по методу изготовления из смеси порошков никеля и карбоната (*melange*) — М-катод.

Несмотря на различные названия, это один из вариантов оксидного катода, в котором активным веществом являются окислы бария и стронция, использующиеся в обычных оксидных катодах.

Технология изготовления прессованных катодов заключается в следующем. Порошки чистого никеля с размером частиц 1—5 μm или более крупных (44 μm) и двойного карбоната щелочноземельных металлов в соотношениях от 7:3 до 9:1 иногда с добавкой восстановителя ZrH_2 тщательно размешиваются в шаровых мельницах в бензине с парафином или стеаратом бария.

Прессование ведется при давлении $0,5\text{--}16\text{ т/см}^2$, а для цилиндрических катодов на никелевой подложке — всего при 4 кг/см^2 . Образцы спекаются сначала в водороде, а затем — в азоте при температуре $1\,300\text{--}1\,400^\circ\text{К}$, дополнительно обрабатываются (проточка, шлифовка) и монтируются в приборы. На рис. 3-16 и 3-17 показано несколько вариантов прессованных торцевых и цилиндрических катодов.

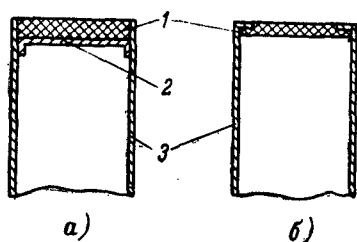


Рис. 3-16. Различные виды торцевых прессованных оксидоникелевых катодов.

а — катод с основанием; *б* — без основания; 1 — слой активного вещества толщиной $0,025\text{--}0,15\text{ см}$; 2 — металлическая подложка; 3 — цилиндрический патрон.

Обезгаживание и активирование катодов проводится в обычных для оксидных катодов режимах, но при несколько повышенной температуре (до $1\,500^\circ\text{К}$) и с более медленным подъемом ее. Во многих работах отмечается, что после обезгаживания и активирования

катода возможен его перенос через воздух без существенного ухудшения эмиссионных характеристик.

В табл. 3-7 приведена сводка данных по эмиссионным характеристикам и сроку службы катодов. Из таблицы видно, что разные варианты катодов способны давать примерно одинаковый ток (в сводке приведены только лучшие данные разных работ), а именно $0,5\text{--}1\text{ а/см}^2$ в стационарном режиме и $5\text{--}10\text{ а/см}^2$ в импульсном режиме при $1\,200\text{--}1\,300^\circ\text{К}$. Срок службы таких катодов достаточно велик, несмотря на высокую рабочую температуру.

Таблица 3-7

Эмиссионные характеристики и срок службы прессованных губчатых оксидоникелевых катодов

Рабочая температура, $^\circ\text{К}$	Ток, а/см^2	Срок службы, ч	Режим отбора тока	Ссылка на литературу
1 270	1	5 000	Стационарный	[Л. 51]
1 340	3	3 000	То же	[Л. 51]
1 200	0,5	5 000	" "	[Л. 38, 53]
1 250	10	600	Импульсный	[Л. 38]
1 220	0,5	5 000	Стационарный	[Л. 52]

Несмотря на то, что после первой публикации о технологии изготовления прессованных катодов прошло уже много лет и разработке таких катодов посвящено большое число работ, в литературе пока нет указаний на их широкое использование в приборах [Л. 2, 43]. Это, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что до сих пор не решен ряд технологических вопросов:

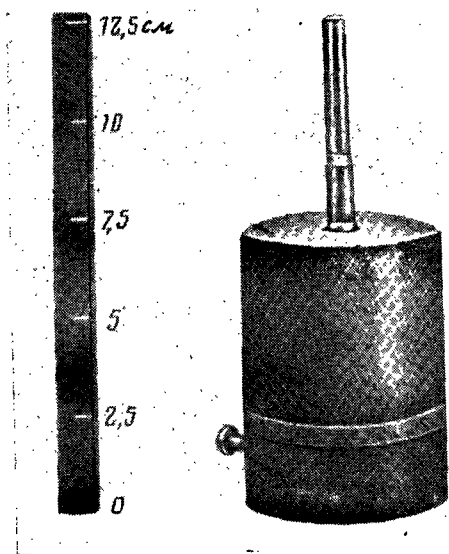


Рис. 3-17. Цилиндрический прессованный катод, вынутый из прессформы.

1. Не определено оптимальное соотношение между порошком никеля и карбоната, а только показано, что увеличение содержания никеля улучшает механические характеристики катода, его обрабатываемость, стойкость к искрению, но существенно снижает эмиссионную способность катода.

2. Не решен вопрос о том, нужно ли эти катоды спекать перед постановкой в прибор и в какой атмосфере (вакуум, водород, инертный газ).

3. Не подобрано давление прессования; известно только, что с увеличением давления прессования повы-

шается механическая прочность катода, но снижаются эмиссионные свойства.

Все это приводит к тому, что наиболее прочные и устойчивые к искрению прессованные оксидноникелевые катоды могут работать с приемлемым отбором тока только при температуре $1\,200\text{--}1\,300^\circ\text{K}$, т. е. температуре, при которой скорость испарения не только окислов щелочноземельных металлов, но и никелевой основы катода очень велика [Л. 45]. Что касается испарения активного вещества прессованных оксидноникелевых катодов, то в литературе приводится только одна цифра $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$ или $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$ [Л. 52] при температуре $1\,250^\circ\text{K}$. Эта скорость испарения на 2—3 порядка выше скорости испарения окиси бария при рабочей температуре обычного оксидного катода. Можно предположить, что высокая скорость испарения как никеля, так и активной компоненты при рабочей температуре прессованных катодов является основной причиной, препятствующей использованию этого катода в электронных приборах.

В последнее время предложен ряд усовершенствований прессованного катода. В одном из них предлагается изготавливать рабочую часть катода из двух слоев. Один — внутренний слой толщиной 0,8 мм из смеси никелевого порошка и гидрида циркония, второй — внешний слой толщиной 0,25 мм — из никелевого порошка и карбоната. Эти два слоя запрессовываются в дно трубки под давлением $12,5 \text{ кг/см}^2$. Спекание катода производится непосредственно в лампе при $1\,320^\circ\text{K}$. Основное преимущество такого катода в том, что во время разложения карбонатов не окисляется активатор (цирконий) и что отсутствует предварительное спекание оксидного покрытия и его перенос через воздух. Этот вариант прессованного катода по своим свойствам приближается к обычному губчатому оксидному катоду на активном керне [Л. 46].

В другом патенте предлагается наносить на никелевый керн карбонатный слой небольшой толщины, а сверху — слой никелевого порошка толщиной 5—20 мкм. Покрытие затем вальцуется или прессуется при давлении 10 кг/см^2 [Л. 42].

В третьем патенте, по существу, предлагается метод изготовления обычного торцевого оксидного катода, керн

которого изготавливается прессованием смеси порошков никеля с титаном или другим восстановителем. Эта смесь заливается в трубку, вставляется пробка из никеля и смесь прессуется. После спекания ($800^{\circ}\text{C} - 10 \text{ мин}$ и $1300^{\circ}\text{C} - 1 \text{ мин}$) получается гладкая поверхность торцевого катода. Пористая губка пропитывается суспензией карбонатов щелочноземельных металлов, а сверху на нее наносится тонкий слой карбоната [Л. 48].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюбуа, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 288.
2. Фистер, Электронные СВЧ приборы со скрещенными полями, Изд-во иностранной литературы, 1961, т. 1, 115.
3. Лебединский М. А., Технология электровакуумного производства, Госэнергоиздат, 1961, ч. 1.
4. Аршанская Н. Г., Пархоменко В. С., Раскина Н. И., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 8, 1058.
5. Балаш, Демпси, Рексер, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. 2, 240.
6. Apfelbaum J., Third Nat. Conf. on Tube Techn., N. Y., 1956, 56.
7. Магнетроны сантиметрового диапазона, изд-во «Советское радио», 1951, т. 2, 107.
8. Смоктий Л. Я., Никонов Б. П., Авторское свидетельство № 118912, 1959, Бюллетень изобретений, 1959, № 7.
9. Гипсман И. К., Иосилевич В. Л., Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности, 1965, 2, 28.
10. Губер, Шарль, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 272.
11. Иосида и др., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, вып. 2, 1960, 185.
12. Johnson J. B., Phys. Rev., 1951, 83, 1, 49.
13. Yoshida S., Takeda J., Arata N., J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 430.
14. Райт, Вудс, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1958, вып. 1, 185.
15. Yoshida S., Sobata N., Igarashi J., Arata N., J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 640.
16. Мур, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1961, вып. 3, 201.
17. Dehn R., Brit. J., Appl. Phys., 1956, 7, 6, 210.
18. Патент ФРГ № 1090334.
19. Патент США № 2939033.
20. Moore J., Allison N., Morrison J., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1579.
21. Aldrich L. T., Appl. Phys., 1951, 22, 1168.
22. Brunhart, Cathode Press, 1961, 3, 7.
23. Комиссарчик В. М., Мальцева В. П., Авторское свидетельство № 158348, Бюллетень изобретений, № 21, 1963.

24. Комиссарчик В. М., Мальцева В. П., Авторское свидетельство № 155563, Бюллетень изобретений, 1963, № 13.
25. Варго и Шеферд, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергиздат, вып. 2, 1960, 168.
26. Никонов Б. П., Смоктий Л. Я., Авторское свидетельство № 128941, 1959, Бюллетень изобретений, 1960, № 11.
27. Рений, Труды Всесоюзного совещания по проблеме рения, Изд-во АН СССР, 1961.
28. Кулешова Т. Ф., Никонов Б. П., Сб. «Рений», изд-во «Наука», 1964, вып. 2, 193.
29. Moore J. E., Allison N. W., Struthers J. D., J. Chem. Phys., 1950, 12, 1572.
30. Лёдюк, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 314.
31. Бейкер, Гейнс, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 9.
32. Никонов Б. П., Отмахова, ЖФХ, 1961, 35, 7, 1494.
33. Аникеев Ю. Г., Попов Б. Н., ФТТ, 1961, 3, 6, 1768.
34. Французский патент № 1117313.
35. Раскина Н. И., Корнак Ю. А., Кнодель А. Н., Научно-технический бюллетень ОКБ и завода «Светлана», 1958, 8, 12.
36. Герман Г., Вагенер С., Оксидный катод, Гостехиздат, 1949, 483.
37. Ворончев Т. А., Импульсные тиратроны, Изд-во «Советское радио», 1953.
38. Мак-Нейр, Линч, Хэнни, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергиздат, вып. 1, 1958, 265.
39. Вагин Л. Н., Радиотехника и электроника, 1962, 7, 9, 1608.
40. Вагин Л. Н., Тихомиров Л. М., Авторское свидетельство № 132723, 1960, Бюллетень изобретений № 20, 1960.
41. Патент США 2543439, 1951.
42. Pondy R. R., 3 Nat. Conf. on Tube Techniques, N. Y., 1956, 11.
43. Huber H., Proc. 4th Nat. Conf. on Tube Techniques, 1958, № 9, p. 89.
44. Beck A. H. W., Proc. IEE, 1959, 106B, 28, 372.
45. Jenkins R. O., Proc. IEE, 1959, 106B, 28, 379.
46. Английский патент 813760, 1959.
47. Французский патент 1245979, 1960.
48. Патент США, 2945500, 1960.
49. Юзан, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 350.
50. Экспер, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, 259.
51. Бек и др., Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 368.
52. Фейн, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергиздат, 1961, вып. 3, 422.
53. Нгиен Тьен Ши, Дюссосуа, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 361.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

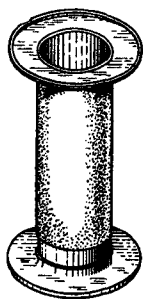
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ

4-1. ВВЕДЕНИЕ

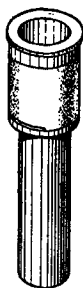
Высокотемпературные оксидные катоды наиболее широко применяются в магнетронах, катоды которых должны обладать следующими свойствами:

1. Достаточно высокой и стабильной первичной эмиссией.
2. Высоким коэффициентом вторичной эмиссии.
3. Устойчивостью к отравлению.
4. Высокой теплопроводностью и электропроводностью.
5. Устойчивостью к искрению, сублимации и распылению.
6. Устойчивостью к ионной и электронной бомбардировке.
7. Высокой надежностью и сроком службы.

Оксидные катоды не удовлетворяют в полной мере всем этим требованиям. Если еще учесть, что интенсивная электронная бомбардировка катода в магнетроне может существенно увеличивать его температуру, то становится очевидной необходимость замены окислов щелочноземельных металлов на более тугоплавкие, менее летучие окислы. В качестве такой замены широко используется окись тория, нанесенная на тугоплавкую подложку. Для улучшения сцепления окиси с подложкой на последнюю наносится губка из порошка тугоплавкого металла. Общий вид таких катодов на танталовой (а) и молибденовой (б) подложках показан на рис. 4-1.



а)



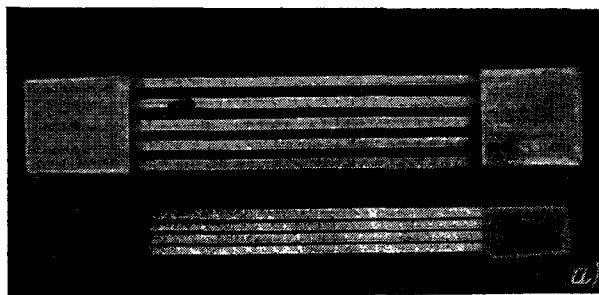
б)

Рис. 4-1. Конструкции ториевооксидных катодов магнетронов.

а — губчатый катод на танталовом керне; б — губчатый катод на молибденовом керне.

для улучшения сцепления окиси тория с подложкой поверхность керна матируется или покрывается порошком тантала (рис. 4-2,б) [Л. 3].

Ториевооксидные катоды применяются также в генераторных лампах, лампах обратной волны (ЛОВ) и других приборах [Л. 1]. В качестве материала керна этих катодов используется вольфрамовая лента с нанесенным на нее тонким слоем молибденового порошка. В катодах шириной более 2 мм лучше применять несколько параллельных лент для уменьшения деформаций края ленты в процессе работы (рис. 4-2,а). Применяются также прямонакальные катоды на танталовом керне, в которых для увеличения жесткости формируются края, а



а)

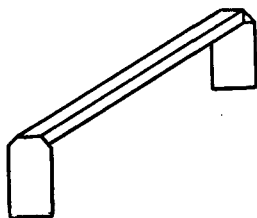


Рис. 4-2. Конструкции прямонакальных ториевооксидных катодов.

а — катод из нескольких вольфрамовых лент; б — катод на тантале с ребрами жесткости.

4.2. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДОВ

В качестве материалов керна ториевооксидных катодов применяются наиболее чистые сорта металлов: тантал (ТЧ, ТН-3), молибден (МЧ) и вольфрам (ВА-3). Широкому применению тантала способствует хорошая дуктильность, свариваемость, термическая устойчивость и низкая скорость испарения. К его недостаткам относится необходимость обработки и спекания катодов в вакууме, так как в атмосфере водорода он образует гидриды и разрушается [Л. 5]. Высокая химическая активность тантала затрудняет его очистку и обезгаживание и ведет к активному восстановлению окиси тория при высокой температуре. К достоинствам молибдена следует отнести: легкость механической обработки, очистки и отжига, возможность спекания молибденовой губки в водороде, легкость активирования катодов и др. Однако молибден не может быть использован при температуре выше 1900°C вследствие повышенной скорости испарения. Кроме того, молибден плохо сваривается контактной электросваркой, что затрудняет изготовление кернов катодов. Наиболее высокой термической устойчивостью обладает вольфрам. Однако из-за недостаточной дуктильности он используется только в виде проволок и лент для изготовления прямонакальных катодов электронных приборов.

Перспективным материалом для кернов ториевооксидных катодов является рений или его сплавы с вольфрамом, обладающие хорошими термическими и механическими свойствами и хорошей свариваемостью контактной электросваркой [Л. 4].

Губчатое покрытие катодов изготавливается из порошков тантала, молибдена и рения. Порошок тантала получают путем отжига производственных отходов тантала в водороде. Обезжиренные отходы танталовой жести или стружка загружаются в молибденовый цилиндр с отверстиями для циркуляции водорода. Цилиндр помещается в водородную печь. Отжиг ведется по следующему режиму:

- 1) подъем температуры до 1300°C ;
- 2) выдержка 1 ч;
- 3) медленное снижение температуры до комнатной в течение 3 ч.

Как показал опыт, предварительный отжиг тантала при 1300°C , т. е. выше температуры рекристаллизации, облегчает последующее поглощение водорода при низкой температуре. В связи с тем, что основное количество водорода поглощается при температуре ниже 700°C , снижение температуры печи от 700°C до комнатной производится очень медленно, примерно в течение 1,5 ч. Так как тантал чрезвычайно легко окисляется при температурах выше 700°K , а окисленный тантал плохо спекается с керном, увеличивая хрупкость последнего, то для отжига необходима хорошая очистка водорода. Содержание кислорода в водороде не должно превышать 0,002%, а воды — 0,004% (точка росы — 50°C).

Печи для отжига тантала должны быть герметичны и не содержать окислов, которые, реагируя с водородом, увеличивают содержание паров воды в атмосфере печи. После наводороживания отходов их размалывают танталовыми шарами в стальных, футерованных танталовыми листами барабанах и разделяют на две фракции: с частицами размером до 40 и 40—70 мкм.

Порошок тантала с размером частиц менее 40 мкм обычно дополнительно фракционируется, так как содержит много мелких частиц, уменьшающих пористость губки и, следовательно, запас окиси тория в покрытии. Химический состав полученного порошка тантала не отличается от состава исходного металла.

Крупнозернистый достаточно чистый порошок тантала может быть получен также электролизом окиси тантала в расплавленной смеси солей (17,5% K_2TaF_7 , 55% KCl , 27,5% KF) [Л. 8].

Технология изготовления крупнозернистого порошка молибдена (в виде конгломератов) была разработана И. В. Карякиным и Н. Н. Бобковой. Порошок получается при восстановлении крупнозернистого молибденового ангидрида (MoO_3) в водороде при $270\text{—}600^{\circ}\text{C}$ до MoO_2 с последующим восстановлением до металла при $1400\text{—}1430^{\circ}\text{C}$. Двухстадийность процесса восстановления обусловлена низкой температурой плавления трехокиси молибдена (795°C). Наиболее сильное влияние на выход крупнозернистого порошка оказывает температура и время второго восстановления. С увеличением температуры от 1000 до 1400°C выход частиц с размером 40—70 мкм увеличивается до 35%. Более высокая тем-

пература восстановления вызывает сильное спекание конгломератов и затрудняет их последующий размол. Оптимальный режим восстановления — 1400°C в течение 6 ч.

Металлические порошки тугоплавких металлов наносятся на керн катода теми же способами и на том же оборудовании, что и порошки никеля (см. § 3-1). Чаще других применяется способ распыления сухого порошка. Способ намазки из суспензий используется значительно реже, так как он трудоемок и затрудняет получение однородной губки. Способ формовки губки в оправках (см. § 3-1) не применяется вследствие высокой температуры спекания порошков тантала, молибдена, рения и вольфрама.

В зависимости от режима работы катода и требуемого запаса эмиссионного вещества могут использоваться несколько технологических вариантов ториевооксидных катодов. Они приведены в табл. 4-1.

Таблица 4-1

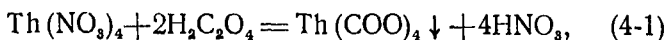
Основные технологические варианты губчатых ториевооксидных катодов

Способ нанесения порошка	Материал керна	Материал губки	Величина частиц, мм	Вес губки, мг/см ²	Толщина губки, мм	Вес окисл. тория, мг/см ²
Намазка	Тантал	Тантал	40—70	55—65	120—160	20—26
Сухое распыление	"	"	40—70	55—65	160—200	30—40
То же	"	"	20—40	30—35	80—100	20—62
" "	Молибден	Молибден	40—70	25—30	160—200	40—50
" "	Рений	Рений	20—40	60—70	80—100	20—26

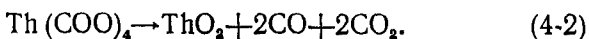
После нанесения губка спекается с керном катода. Танталовая губка спекается в вакуумных высокочастотных печах с кварцевыми колпаками или в вакуумных печах со специальным трубчатым нагревателем. Температура спекания равна 2000°C , время 30—40 мин, вакуум 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. Молибденовая и рениевая губка спекаются в водородных печах при температуре 2000 — 2100°C в течение часа [Л. 10]. Катоды после спекания не должны иметь следов окисления; губка должна

прочно держаться на керне и не осыпаться при легком царапании поверхности острым предметом.

Окись тория устойчива на воздухе. Готовят ее следующим образом. Сначала из растворов азотнокислого тория осаждают щавелевокислый торий по реакции



который разлагают в муфельных печах до окиси тория



Разложение оксалата тория начинается при 600°C . Однако для полного разложения и уменьшения усадки окиси тория во время обезгаживания катодов прокаливание ведется при $1000\text{—}1050^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Размер и форма частиц окиси тория определяются величиной частиц щавелевокислого тория. Размер частиц последнего, так же как и частиц карбонатов, определяется условиями осаждения. Крупные частицы оксалата тория до 10 мкм получаются из разбавленных растворов азотнокислого тория (110 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ на 1000 см³ воды) и щавелевой кислоты (23 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на 1000 см³ воды). Растворы нагреваются до температуры $65\text{—}75^\circ\text{C}$ и затем к раствору азотнокислого тория при перемешивании медленно приливается раствор щавелевой кислоты. Полученный оксалат тория имеет средний размер частиц 4 мкм, а максимальный — до 10 мкм. При быстром сливании и перемешивании этих растворов осаждается более мелкозернистый оксалат тория, прокаливание которого дает окись тория с размером частиц около 2 мкм. Суспензии из такой окиси тория устойчивы и удобны для покрытия катодов методами намазки, катафореза и пульверизации.

Содержание примесей в окиси тория не превышает 0,02%. В процессе приготовления суспензии она немного загрязняется, поэтому, так же как и при размоле карбонатов, не следует злоупотреблять длительным размолем суспензии. Объемные соотношения связующего вещества твердой и жидкой фазы суспензий окиси тория примерно такие же как и в карбонатных суспензиях [Л. 3]. Исключение составляет суспензия для нанесения покрытия методом катафореза, которая имеет следующий состав:

окись тория — 10 г, спирт этиловый 96% — 200 см³, азотнокислый торий — 0,15 г [Л. 9].

Введение окиси тория в губчатое покрытие катодов осуществляется теми же методами и на том же оборудовании, что и введение карбонатов в никелевую губку. Ленточные катоды с мелкой губкой (рис. 4-2,б) покрываются методом катафореза в «оттянутом мениске» с тем, чтобы исключить загрязнение окисью тория обратной стороны керна катода. Размешивание суспензии осуществляется с помощью ультразвуковых колеба-

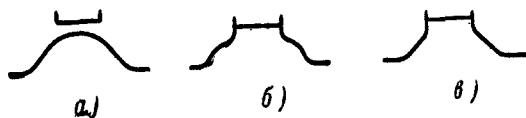


Рис. 4-3. Покрывание катодов окисью тория методом катафореза в «оттянутом мениске».

ний. Для получения «оттянутого мениска» катод помещается вблизи поверхности суспензии над той ее частью, где высота фонтана, создаваемого ультразвуковыми колебаниями, максимальна (рис. 4-3,а), затем катод касается жидкости (рис. 4-3,б) и поднимается на 1—1,5 мм (рис. 4-3,в) [Л. 9].

Ториевооксидные катоды обычно обезгаживаются предварительно до постановки в прибор.

Температура обезгаживания должна быть выше рабочей температуры катода в приборе, но не настолько высокой, чтобы вызвать существенное испарение активного вещества с катода или сильное взаимодействие окиси тория с материалом керна. Для ториевооксидного катода на танталовом керне эта температура равна 1600°С.

Высокая химическая активность тантала при достаточном обильном выделении газа из покрытия предъявляет к режиму отжига катодов жесткие требования. Отжиг должен вестись с плавным подъемом температуры таким образом, чтобы вакуум в зоне расположения катодов был не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и катоды нагревались равномерно. В противном случае на более холодных частях поверхности катодов появляется пленка окислов, которая может быть удалена только при температуре выше 1900°С.

Катоды на молибденовом и рениевом кернах после покрытия окисью тория отжигаются в водородных печах при температуре $1\,600^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. После отжига катоды не должны иметь следов окисления, налетов постороннего вещества, пятен и следов реакции материала губки с окисью тория. Поры губки должны быть полностью заполнены эмиссионным составом, а верхушки частиц губки должны быть свободны от него.

4-3. АКТИВИРОВАНИЕ ТОРИЕВООКСИДНЫХ КАТОДОВ

Так как окись тория устойчива на воздухе, процесс активирования ториевооксидных катодов достаточно прост и заключается в медленном повышении температуры катода до ее максимально возможного значения.

В магнетронных катодах эта температура равна $1\,600\text{—}1\,700^{\circ}\text{K}$ и определяется типом нагревателя катода. Прямокальные катоды обезгаживаются и активируются при более высокой температуре.

Менар исследовал процесс активирования ториевооксидного катода прямого накала на вольфрамовом керне. На рис. 4-4 приведены данные по изменению тока эмиссии катода во время первого прогрева в вакууме. Катод прокаливался в течение 5—10 мин при определенной температуре, затем температура снижалась до $1\,600^{\circ}\text{K}$ и измерялся ток эмиссии. Как видно на графике, кратковременный нагрев катода до температуры $2\,400\text{—}2\,500^{\circ}\text{K}$ полностью активирует катод, а при дальнейшем ее повышении катод дезактивируется [Л. 11].

Рис. 4-4. Зависимость тока эмиссии ториевооксидного катода на вольфрамовом керне от температуры активирования. Температура в момент измерения $1\,600^{\circ}\text{K}$.

При таком прокаливании цвет катода становится серым, коэффициент излучения повышается до 0,5—0,7 [Л. 2]. Менар отметил, что активное состояние катода нестабильно. Оно понижается во время выдержки катода при температуре $1\,300\text{—}1\,600^{\circ}\text{K}$, при этом тем больше, чем выше была температура активирования.

Менар рассматривал процесс активирования ториево-оксидного катода как результат химического восстановления окиси тория материалом зерна. Однако полученные им несколько позднее данные доказали возможность активирования катода и на таком пассивном материале зерна, как платина (рис. 4-5). Для их объяснения автор был вынужден допустить возможность активирования катода за счет термической диссоциации.

Процесс активирования ториевооксидных катодов изучался также Вейнрайхом [Л. 12], показавшим существенное влияние материала зерна на активность катода и температурный режим процесса.

Эти данные показывают, что процесс активирования катода сложен и в нем наряду с химическим восстановлением, существенную роль играет термическая диссоциация окиси тория. Это наблюдение подтверждается детальным исследованием процесса активирования ториевооксидных катодов на разных материалах зерна

[Л. 13]. Полученные в этой работе данные приведены на рис. 4-6 и в табл. 4-2. Измерение активности катода во время ступенчатого подъема температуры проводилось через каждые $80-100^\circ$ с выдержкой на каждой ступени в течение $30-60$ мин. По данным рис. 4-6 и табл. 4-2 видно, что оптимальная температура активирования различна для катодов электронных приборов с зернами из разных материалов: для рения она на $100-200^\circ$ выше, чем для тантала, и на $150-250^\circ$ С выше, чем для молибдена и ниобия.

При активировании катодов одновременно с изменением термоэлектронной эмиссии происходит также изменение и вторичной электронной эмиссии.

На рис. 4-7 приведены данные по изменению коэффициента вторичной электронной эмиссии $\delta_{\text{макс}}$ во время активирования катодов с разными материалами зерна, из которых видно, что с увеличением температуры вели-

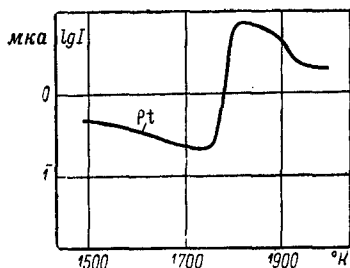


Рис. 4-5. Зависимость тока эмиссии ториевооксидного катода на платиновом зерне от температуры активирования. Температура катода при измерении 1485°K .

чина $\delta_{\text{макс}}$ увеличивается, хотя и не так заметно, как ток термоэмиссии.

Полученные данные показывают, что прогрев катода на ренийевом керне, даже при температуре на $300\text{--}400^\circ$

Таблица 4-2

Оптимальные значения температуры активирования окиси тория на различных материалах керна

Материал керна	Температура активирования, $^\circ\text{K}$	Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии
Ниобий	2 050	2,7—2,9
Тантал	2 100	2,6—2,8
Молибден	2 050	2,6—2,8
Рений	2 200—2 300	2,4—2,5

выше оптимальной температуры активирования, не понижает сколько-нибудь заметно его эмиссионную способность. Прокалка катодов при высоких температурах на танталовом и в особенности на ниобиевом керне приво-

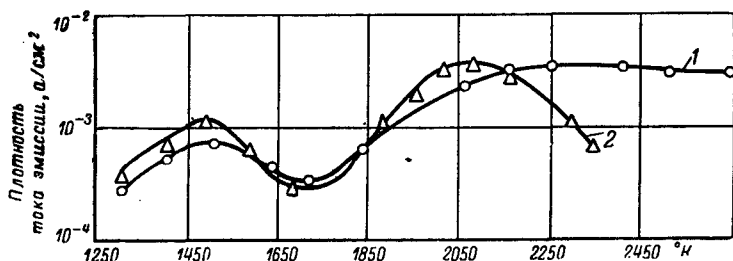


Рис. 4-6. Зависимость тока эмиссии ториевооксидного катода от температуры активирования.

Материалы керна: 1 — рений, 2 — ниобий, температура катода при измерении эмиссии 1350°K .

дит к значительному и необратимому ухудшению свойств катодов.

При выборе температуры и времени активирования ториевооксидных катодов необходимо помнить, что при высокой температуре у них, как и у оксидных катодов, происходит интенсивное испарение активного вещества,

что приводит к сокращению срока службы катода. Поэтому температура активирования должна быть минимальна. Она примерно на $100\text{--}200^\circ$ ниже оптимальной температуры термического активирования и лежит в области $1900\text{--}2100^\circ\text{K}$ для катодов с разными материалами керна, т. е. по существу в области максимальной рабочей температуры ториевооксидного катода [Л. 1, 2].

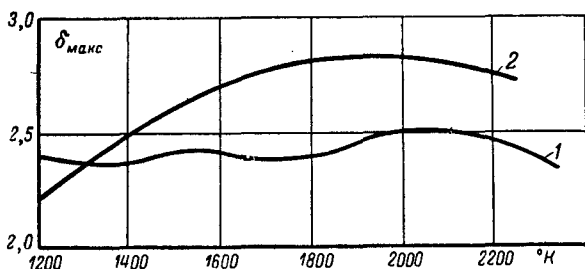


Рис. 4-7. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии $\delta_{\text{макс}}$ от температуры активирования.

Материалы керна: 1 — рений; 2 — ниобий.

Поэтому для прямонакальных ториевооксидных катодов, работающих в непрерывном режиме, достаточно прокаливания катода при рабочей температуре.

Что касается режимов активирования катодов косвенного накала в магнетронах, то поскольку они не могут быть нагреты до столь высокой температуры, их термическая обработка ограничивается нагревом до $1600\text{--}1700^\circ\text{K}$. Такая обработка вполне обеспечивает значения тока термоэмиссии и коэффициента вторичной электронной эмиссии, достаточные для дальнейшего активирования и стабилизации свойств катода в рабочем режиме электронного прибора.

4-4. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРИЕВООКСИДНЫХ КАТОДОВ

Рассмотрим основные характеристики ториевооксидных катодов, а именно: ток термоэлектронной эмиссии, коэффициент вторичной электронной эмиссии, электропроводность, теплопроводность, скорость испарения вещества и др.

Термоэлектронная эмиссия. На рис. 4-8 представлены кривые зависимости плотности тока эмиссии хорошо активированных катодов от температуры [Л. 2, 13]. Из кривых видно, что у ториевооксидных катодов, так же как у обычных оксидных катодов, отсутствует сильное различие в токе эмиссии, измеренном в импульсном и непрерывном режимах, при этом ториевооксидные катоды позволяют отбирать в непрерывном режиме ток до нескольких ампер с 1 см^2 без разрушения и отравления катода.

Обработка полученных данных показывает, что работа выхода ториевооксидного катода изменяется с температурой по следующему уравнению:

$$\tilde{\varphi} = 2,1 + 6 \cdot 10^{-4} T \text{ [эв]}. \quad (4-3)$$

Материал зерна ториевооксидного катода оказывает некоторое влияние на его термоэлектронную эмиссию. При одинаковой температуре максимальная плотность

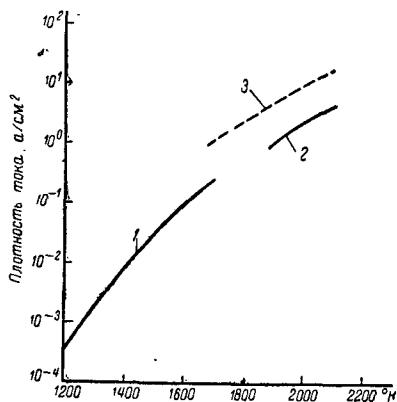


Рис. 4-8. Зависимость термоэлектронной эмиссии ториевооксидных катодов от температуры.

1 — в непрерывном режиме [Л. 13]; 2 — в непрерывном режиме [Л. 2]; 3 — в импульсном режиме [Л. 2].

тока эмиссии с ториевооксидных катодов на ренийевом зерне получается почти такая же, как и на молибденовом, и несколько ниже на танталовом и ниобиевом зернах. Это, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что катоды на танталовом и ниобиевом зернах активируются в очень узком диапазоне температур, что затрудняет оптимальное активирование катода [Л. 13].

Вторичная электронная эмиссия. Максимальная величина

коэффициента вторичной электронной эмиссии $\delta_{\text{макс}}$ ториевооксидного катода равна 2,4—2,9 [Л. 13]. А. Р. Шульман и И. Д. Ярощевский показали, что $\delta_{\text{макс}}$ зависит от способа активирования катодов, а его ста-

бильная величина равна 2,4 и не меняется с температурой в диапазоне от 0 до 1 200° С [Л. 15].

Электропроводность и термо-э. д. с. окиси тория. Активированная окись тория является электронным полупроводником. На это указывают рост электропроводности во время прокаливания окиси тория в вакууме и ее уменьшение при экспозиции в кислороде [Л. 11, 16].

Термо-э. д. с. хорошо активированной окиси тория всегда положительна, а ее величина при температуре 1 500—1 800° К равна 3—2,5 мв/град. Энергия активации электропроводности в высокотемпературной области (выше 1 600° К) равна 3—3,5 эв, а при низких температурах примерно 1 эв.

Наибольший практический интерес представляет величина электропроводности окиси тория при рабочей температуре катода и ее изменение при пропускании тока. Наиболее полно электропроводность окиси тория была исследована в [Л. 17]. Измерения проводились на образцах, изготовленных из спеченной окиси тория. На рис. 4-9 приведена зависимость удельной электропроводности σ ом⁻¹·см⁻¹ окиси тория от температуры. Состояние образцов отличалось величиной тока, пропускаемого во время активирования. Нижняя кривая, отмеченная словом «импульс», представляет результат измерения электропроводности образца, через который ток не пропусклся. Образец только прогревался с целью обезгаживания. Измерения электропроводности выполнялись с помощью единичного импульса разряда конденсатора.

Из данных, приведенных на рис. 4-9, видно, что при пропускании тока электропроводность образца увеличи-

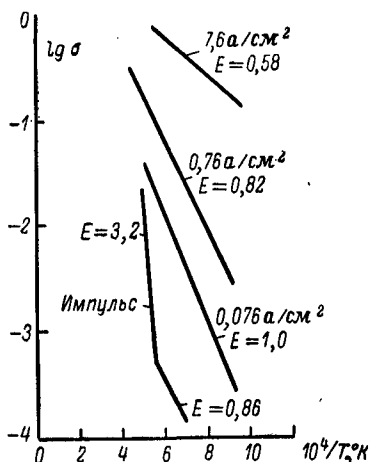


Рис. 4-9. Зависимость электропроводности σ ом⁻¹·см⁻¹ окиси тория от температуры.

вается и тем самым уменьшается возможность разогрева слоя окиси тория джоулевым теплом. Энергия активации электропроводности уменьшается от 3,2 до 0,56 эв.

Увеличение электропроводности и уменьшение энергии ее активации при пропускании тока связаны с удалением кислорода [Л. 18] и накоплением тория в объеме и на поверхности кристаллов окиси тория [Л. 19, 20]

с соответствующим увеличением доли тока, проходящего по поверхностному слою кристаллов.

Эти данные позволили высказать соображение о влиянии разложения окиси тория током на срок службы катода, которое не подтвердилось прямым испытанием катодов на срок службы, оказавшимся во много раз больше вычисленного [Л. 22]. Шапиро [Л. 21] показал, что скорость испарения окиси тория не зависит от величины происходящего через нее тока.

Испарение окиси тория. Окись тория испарялась из слоя, нанесенного на вольфрамовый керн, в диапазоне температуры 2 050—2 250° К

[Л. 21]. Скорость испарения определялась по уменьшению веса образца за время прокаливания. Показано, что зависимость испарения от температуры описывается уравнением:

$$\lg w (г/см^2 \cdot сек) = 9,84 - \frac{37\,100}{T}. \quad (4-4)$$

Теплота испарения окиси тория равна 121 ккал/моль (5,3 эв).

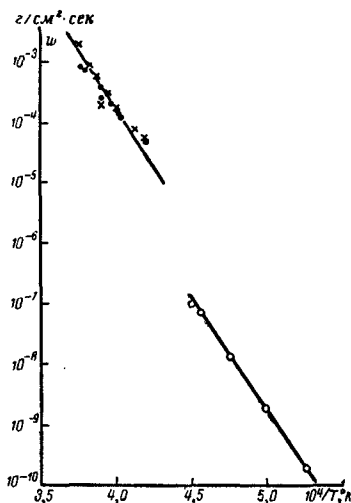


Рис. 4-10. Зависимость скорости испарения окиси тория от температуры.

Кружки — вольфрамовый керн [Л. 21]; крестики — окись тория с порошком тантала в танталовой камере [Л. 23]; точки — окись тория с порошком вольфрама в танталовой камере [Л. 23].

Хох и Джонстон [Л. 23] исследовали испарение окиси тория из ее смеси с танталовым порошком, помещенной в танталовую камеру. Полученные ими данные вместе с данными работы [Л. 21] приведены на рис. 4-10. Из рисунка видно, что скорость испарения окиси тория из смеси с танталовым порошком значительно выше, чем из покрытия на вольфрамовом керне. Это указывает на сильное восстановление окиси тория танталом. Высокая скорость испарения окиси тория, находящейся в контакте с танталом, показывает, что срок службы ториевооксидных катодов на танталовом керне, если он определяется испарением активного вещества, должен быть ниже, чем катодов на вольфрамовом или другом менее активном керне (рений, молибден). При одинаковом времени работы (и одинаковой скорости испарения) рабочая температура катода на танталовом керне должна быть примерно на 100° ниже, чем на вольфрамовом. Соответственно должна быть ниже и величина отбираемого с катода тока.

4-5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ БОМБАРИРОВКИ НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСИ ТОРИЯ

В магнетронах катод подвергается интенсивной электронной бомбардировке, что оказывает существенное влияние на его термо- и вторично-эмиссионные характеристики и долговечность.

Исследование изменений, происходящих в губчатых ториевооксидных катодах на танталовом керне, при электронной бомбардировке их было выполнено М. В. Когановичем и Л. А. Ермолаевым.

На рис. 4-11 представлены кривые, характеризующие изменение термоэлектронной эмиссии, вызываемое электронной бомбардировкой. Как видно по кривой 4, бомбардировка вызывает постепенное увеличение тока эмиссии, который достигает некоторого максимального значения, а затем уменьшается. Если бомбардировка прекращается, то ток эмиссии j постепенно уменьшается до первоначальной величины j_0 . При этом, как видно по кривым 1—3, чем дольше продолжается бомбардировка, тем большее время требуется для того, чтобы ток достиг первоначального значения. Скорость спада выше при отборе тока эмиссии, чем без него. На

рис. 4-12 показано, что при увеличении энергии бомбардирующих электронов увеличивается максимальное значение тока эмиссии и скорость его возрастания и что ступенчатое повышение энергии бомбардирующих электронов приводит к тем же значениям эмиссии, что и бомбардировка при постоянной энергии электронов.

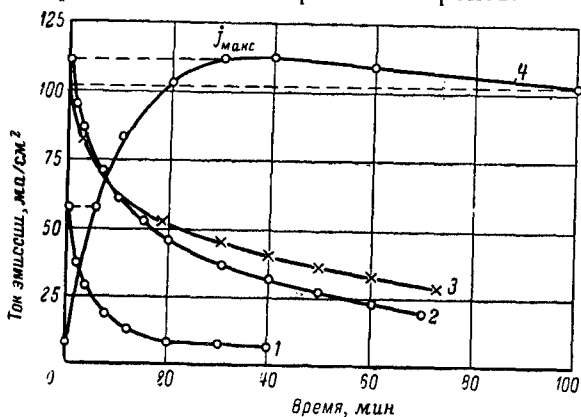


Рис. 4-11. Зависимость тока эмиссии ториевооксидного катода от времени при бомбардировке электронами (кривая 4) и спад тока после прекращения бомбардировки (кривые 1, 2 и 3). Скорость электронов $U_0 = 1500$ в, плотность тока бомбардировки $j_0 = 10$ мА/см², температура мишени $T_m = 1450^\circ$ К.

Рис. 4-13 иллюстрирует зависимость j_{\max} от энергии первичных электронов. Эта величина сильно зависит от энергии электронов лишь в области, лежащей примерно до 600 эв. При больших значениях энергии величина j_{\max} мало меняется (кривая 1). На рисунке также можно видеть, что существует некоторое пороговое значение энергии, после которого начинается интенсивное активирование под действием электронной бомбардировки. Пороговая энергия увеличивается с температурой.

В этих опытах измерение эмиссии окиси тория проводилось при той же температуре, что и бомбардировка. Оказалось, что отношение максимальной величины эмиссии к начальному ее значению сильно зависит от температуры (рис. 4-14). С повышением темпе-

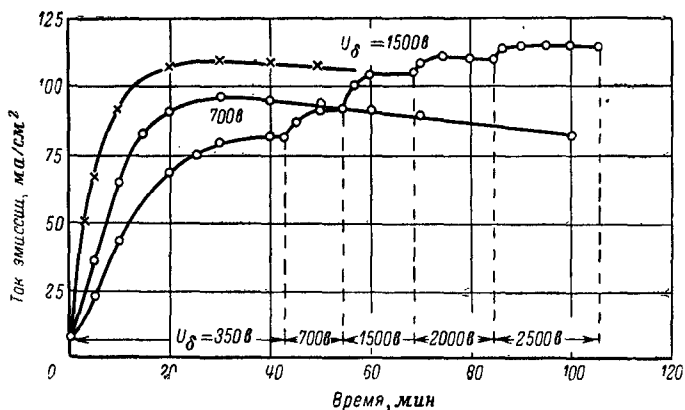


Рис. 4-12. Изменение тока эмиссии во времени при различных значениях энергии бомбардирующих электронов ($j_\delta = 10 \text{ мА/см}^2$; $T_M = 1480^\circ \text{K}$).

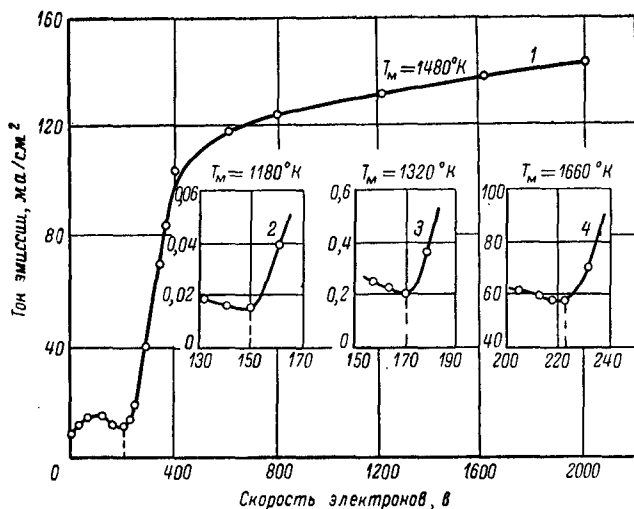


Рис. 4-13. Зависимость максимального значения тока эмиссии от скорости бомбардирующих электронов и смещение порога начала активирования при изменении температуры ($j_\delta = 10 \text{ мА/см}^2$).

ратуры мишени отношение $j_{\text{макс}}/j_0$ уменьшается и при температуре 1 800—1 900° К становится равным единице.

Электронная бомбардировка окиси тория увеличивает скорость ее распыления. Было замечено, что время достижения максимальной эмиссии вольфрамовой нити, расположенной у поверхности мишени, изменяется во время ее бомбардировки. Так, например, в одном из экспериментов это время до бомбардировки мишени было равно примерно 40 мин. После бомбардировки мишени

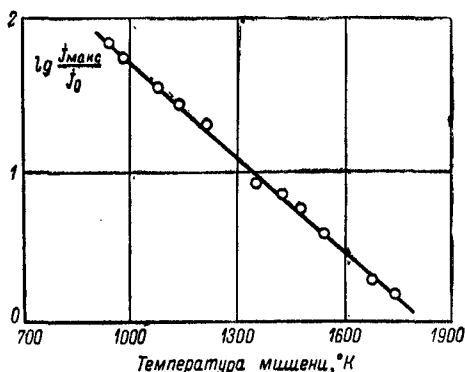


Рис. 4-14. Зависимость $\lg j_{\text{макс}}/j_0$ от температуры мишени ($U_s = 1\,500$ в, $j_s = 10$ ма/см²).

в течение 20 мин током 7,5 ма/см² при энергии электронов 1 500 эв максимум эмиссии вольфрамовой нити был отмечен уже через 3 мин.

Было также показано, что бомбардировка мишени приводит к значительному уменьшению активности и потемнению покрытия. Это потемнение не устраняется при обычных температурах опыта (1 200—1 400° К). Для его устранения и восстановления начальной активности катода необходим прогрев мишени при 1 900—2 000° К в течение 2—3 ч. Аналогично изменяется и коэффициент вторичной электронной эмиссии мишени при ее бомбардировке: сначала он увеличивался на 0,2—0,3, а затем падал на 0,3—0,4. Длительный прогрев мишени восстанавливает первоначальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Окись тория в состоянии нормальной и повышенной активности является примесным полупроводником, содержащим избыточный торий [Л. 19] (см. также § 4-4), при этом состояние повышенной активности отличается увеличенным содержанием числа примесных центров. Это состояние окиси тория неустойчиво.

Характер поведения ториевооксидных катодов (мишеней) в процессе электронной бомбардировки и после прекращения ее указывает на то, что бомбардировка создает в покрытии избыток тория и переводит его в состояние повышенной активности. Об этом свидетельствуют изменение эмиссионных свойств, цвета покрытия и скорости испарения вещества.

4-6. ОТРАВЛЕНИЕ ТОРИЕВООКСИДНЫХ КАТОДОВ

Из опыта применения ториевооксидных катодов на танталовом керне известно, что даже при кратковременном ухудшении вакуума эмиссия работающего катода уменьшается необратимо и не может быть восстановлена вновь. В плохом вакууме такие катоды легко чернеют и перестают работать [Л. 1]. В связи с этим большой интерес представляет исследование процесса отравления ториевооксидных катодов.

Такое исследование было проведено А. А. Гутниным и М. В. Кагановичем. Объектом исследования были губчатые катоды на танталовом и молибденовом кернах. Измерения проводились на установке, описанной в [Л. 27].

На рис. 4-15 показано изменение во времени эмиссии катодов при температуре 1570°K и давлении кислорода, равном примерно $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. На оси ординат отложено отношение тока эмиссии катода в процессе воздействия кислорода (I) к начальному его значению, измеренному до напуска кислорода в экспериментальную лампу (I_0).

Из рисунка видно, что скорость снижения эмиссии катода на молибденовом керне значительно больше, чем у катода на танталовом керне, а установившиеся значения тока эмиссии меньше.

Авторы отметили, что при температуре 1570°K отравляющее действие кислорода замечается при давле-

нии $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. С увеличением давления кислорода и уменьшением температуры катодов скорость отравления увеличивается, а предельное значение отношения I/I_0 уменьшается. При давлении кислорода $4-5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. через некоторое время, зависящее от температуры, катоды практически полностью отравляются.

Процесс отравления катодов на танталовом керне в интервале температур $1570-1970^\circ\text{К}$ является, как

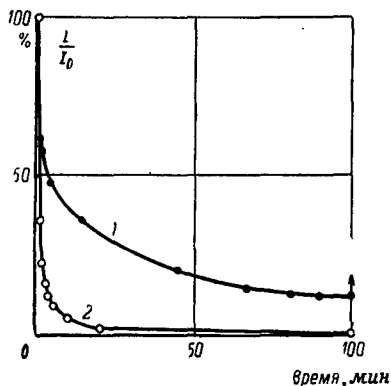


Рис. 4-15. Влияние кислорода на эмиссию ториевооксидных катодов на танталовом (кривая 1) и молибденовом (кривая 2) керне. Температура катодов 1570°К , давление кислорода $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. 1 — активирование при 1970°К в течение 30 мин; 2 — активирование при 2070°К в течение 1 ч.

правило, необратимым, за исключением отравления при относительно небольших давлениях кислорода (примерно $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.).

Катоды на молибденовом керне восстанавливают свои свойства значительно быстрее. Уже при температуре $1570-1670^\circ\text{К}$ после откачки кислорода из экспериментальной лампы наблюдается увеличение тока эмиссии. Увеличение температуры катодов до 2070°К и выдержка их при этой температуре в течение 20—40 мин полностью восстанавливают прежнюю эмиссионную способность.

При отравлении кислородом катодов на танталовом керне происходит изменение окраски их покрытия. Цвет покрытия меняется от светло-серого при слабом отравлении катодов до черного в случае глубокого отравления. Для катодов на молибденовом керне изменение цвета покрытия при отравлении кислородом незначительно.

Исследование отравления ториевооксидных катодов на ренийеом и ниобиевом керне было выполнено в работе [Л. 13]. На рис. 4-16 представлено изменение эмиссии ториевооксидных катодов на ренийеом (кривая 1) и ниобиевом (кривая 2) керне при воздействии кисло-

рода. Из рисунка видно, что при экспонировании в кислороде катодов на рениевом керне наблюдается очень быстрый и глубокий спад эмиссии, значительно больший, чем у катодов на ниобиевом керне. После откачки кислорода эмиссия катода на рениевом керне постепенно восстанавливается вне зависимости от того, отбирается ток с катода или нет, и при температуре $1570\text{--}1680^\circ\text{K}$ за 10—15 ч достигает первоначального значения.

В случае ниобиевого керна отравление проходит менее глубоко, однако последующее активирование катода практически не восстанавливает его эмиссию.

Таким образом, в противоположность катодам на танталовом и ниобиевом кернах, у которых отравление необратимо, отравление катодов на рениевом керне полностью обратимо, причем восстановление эмиссии относительно легко достигается уже при рабочей температуре катода.

Более сильное отравление катодов на молибденовом и рениевом кернах объясняется тем, что в отличие от тантала и ниобия эти металлы малоактивны и не способны компенсировать отравляющее действие кислорода за счет его поглощения или реакции с окисью тория. В то же время на кернах из этих материалов при экспозиции в кислороде, по-видимому, образуются нестойкие или легколетучие соединения, которые удаляются из покрытия катода.

4-7. РЕЖИМЫ РАБОТЫ ТОРИЕВООКСИДНЫХ КАТОДОВ

Высокая рабочая температура ториевооксидных катодов существенно ограничивает области их применения. Однако ряд специфических свойств, а именно: легкость

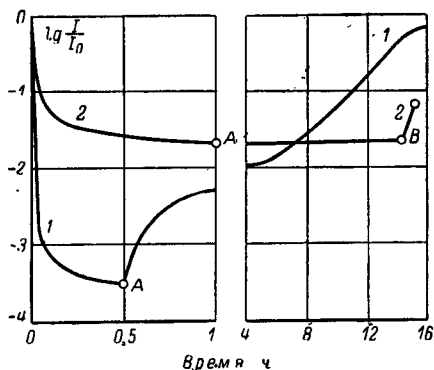


Рис. 4-16. Изменение эмиссии ториевооксидных катодов на рениевом (1) и ниобиевом (2) кернах при температуре 1570°K и давлении кислорода $(2\text{--}3) \times 10^{-5}$ мм рт. ст.

A — откачка кислорода; B — прогрев катода при 2150°K .

активирования, устойчивость к отравлению, стойкость к искрению, электронной и ионной бомбардировке, позволяют успешно использовать этот тип катода в следующих режимах работы:

1. Непрерывный отбор тока порядка нескольких ампер на 1 см^2 при высоких напряжениях и в вакууме порядка 10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст. В таких условиях работают катоды в ЛОВ [Л. 1] и мощных генераторных лампах [Л. 9]. Катоды изготавливаются в виде лент, на поверхность которых нанесен металлический порошок, а затем окись тория. В качестве материала керна удобно использовать тантал, так как коэффициенты термического расширения его и окиси тория близки, и, кроме того, тантал обладает низкой скоростью испарения, легко обрабатывается и сваривается.

Однако в плохом вакууме, как показано выше, катоды на танталовом керне необратимо отравляются. Кроме того, тантал чрезвычайно активен, что вызывает интенсивное восстановление окиси тория и испарение активного вещества покрытия. Расчет показывает, что температура, при которой может сохраняться необходимый запас вещества в катоде в течение 1 000—2 000 ч не должна превышать $1\,800$ — $1\,850^\circ \text{К}$. При такой температуре возможен отбор тока с катода $0,6 \text{ а/см}^2$ в течение более чем 500 ч [Л. 9]. Скорость испарения окиси тория можно понизить, если на танталовый керн нанести слой вольфрамового порошка или целиком изготовить катод из вольфрамовой ленты, покрытой вольфрамовым порошком. Такой катод может уже работать при $1\,900$ — $2\,000^\circ \text{К}$ в течение нескольких сотен часов с отбором тока 2 а/см^2 [Л. 1]. Еще более стабильно, вероятно, может работать ториевооксидный катод на таком материале керна, как рений или сплавы рения с вольфрамом. На эту возможность указывает достаточно высокая устойчивость катодов на рениевом керне при $2\,200$ — $2\,400^\circ \text{К}$.

2. Целесообразно использовать окись тория в качестве покрытия катодов ионизационных манометров. Вольфрамовый катод, применяемый в большинстве ионизационных манометров, уже при давлении 10^{-3} мм рт. ст. имеет срок службы примерно 100 ч, а при давлении выше 10^{-2} мм. рт. ст. перегорает в течение нескольких минут. Для повышения срока службы манометров при высоком давлении воздуха целесообразно использовать ториево-

оксидный катод на иридиевом керне. Такой катод может работать в манометре при давлении 10^{-5} —1 мм. рт. ст. [Л. 28, 29].

3. Ториевооксидный катод наиболее широко используется в магнетронах. Его рабочая температура лежит в пределах 1500—1800° К. Работа катода при более низкой температуре нецелесообразна, так как при этом уменьшается ток термоэлектронной эмиссии, возрастает роль вторичной эмиссии в общем токе и одновременно возрастает электронная бомбардировка катода, которая может привести к его дезактивированию (см. § 4-5).

Работа катода при температуре выше 1800° К нежелательна вследствие значительного испарения оксидов, особенно на активных материалах керна (тантал, ниобий). В этом случае целесообразно применять такие материалы керна как рений, вольфрам, молибден.

4-8. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТОДОВ

В последние годы появился интерес к использованию оксидов других металлов в высокотемпературных катодах, а именно — оксидов металлов третьей группы периодической системы Д. И. Менделеева. Эти оксиды устойчивы при высоких температурах, а разработка новых методов получения и очистки сделала их вполне доступными для исследования.

Первые исследования устойчивости этих оксидов в вакууме, их термоэлектронной и вторичной электронной эмиссии были проведены в работах [Л. 25, 26]. Однако в этих работах чистота оксидов редкоземельных металлов была невысока. Во многих случаях испытывались оксиды с большим содержанием примесей других оксидов той же группы. Режимы активирования катодов не были оптимальны. Несмотря на это, было показано, что некоторые оксиды редких земель могут представлять интерес в качестве активного материала высокотемпературных катодов. Таковы — оксиды иттрия, неодима, диспрозия, гадолиния и лантана.

В последующих работах, выполненных на более чистых оксидах, были отмечены благоприятные эмиссионные характеристики оксидов лантана, гадолиния и луте-

ция [Л. 13, 14]. На рис. 4-17 приведена зависимость тока эмиссии этих катодов на вольфрамовом керне от температуры. Сравнение данных рис. 4-7 с рис. 4-8 показывает, что эмиссия окислов лантана, лютеция и гадолиния несколько больше, чем окиси тория.

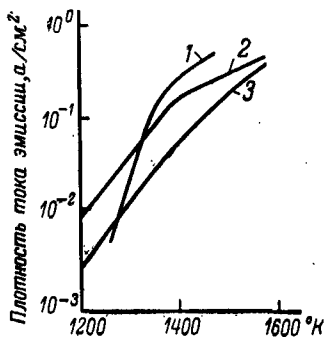


Рис. 4-17. Зависимость термоэлектронной эмиссии некоторых окислов редких земель от температуры.

1 — окись лютеция; 2 — окись лантана; 3 — окись гадолиния.

Достаточно высокой термоэлектронной эмиссией обладает также окись иттрия. Зависимость ее тока эмиссии от температуры приведена на рис. 4-18. Термоэлектронная эмиссия остальных окислов редких земель значительно ниже эмиссии окиси тория.

Термическая устойчивость некоторых окислов редких земель достаточно высока и приближается к устойчивости окиси тория. К ним относятся окислы гадолиния, лютеция и иттрия. Значительно быстрее испаряется окись лантана [Л. 6, 14].

Полученные данные позволяют определить рабочую температуру катодов, покрытых окислами редких земель. Очевидно, что для окислов гадолиния, лютеция и иттрия она

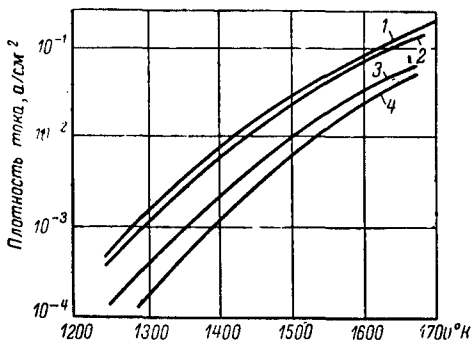


Рис. 4-18. Зависимость плотности тока эмиссии от температуры катода.

1 — ThO_2 на ренийевом керне; 2 — ThO_2 на ниобиевом керне; 3 — Y_2O_3 на ренийевом керне; 4 — Y_2O_3 на ниобиевом керне.

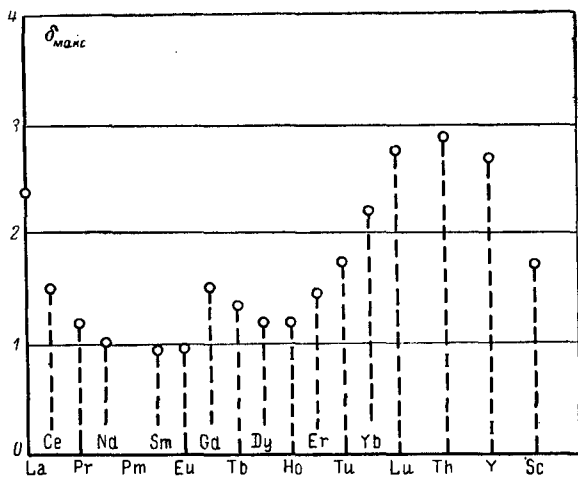


Рис. 4-19. Максимальные значения коэффициента вторичной эмиссии окислов металлов третьей группы и окиси тория.

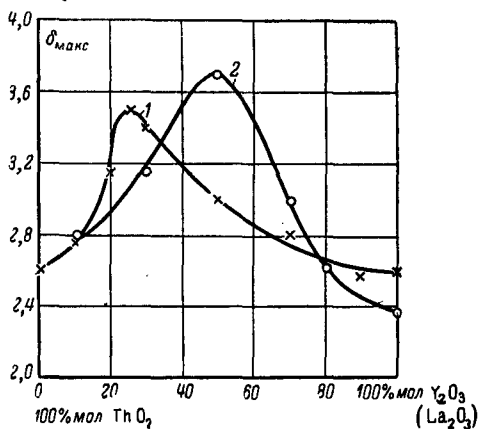


Рис. 4-20. Зависимость максимальной величины коэффициента вторичной эмиссии от состава в рядах $\text{ThO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ (кривая 1) и $\text{ThO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ (кривая 2).

должна быть примерно равна рабочей температуре ториевооксидных катодов, а для окиси лантана значительно ниже.

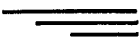
Вторичная электронная эмиссия окислов редких земель существенно не отличается от таковой для окиси тория. На рис. 4-19 приведены значения максимального коэффициента вторичной эмиссии $\delta_{\text{макс}}$ для окислов тория, иттрия, скандия и редкоземельных металлов. Из рисунка видно, что среди всех обследованных окислов наибольшее значение δ имеют окислы лютеция, иттрия, лантана и иттербия.

При исследовании твердых растворов окислов иттрия и лантана с окисью тория было обнаружено, что при изменении содержания исходных компонентов величина $\delta_{\text{макс}}$ проходит через некоторое максимальное значение (рис. 4-20).

Причины такого поведения твердых растворов пока не выяснены, однако сам факт указывает на перспективность поисков эффективных эмиттеров на основе твердых растворов высокотемпературных окислов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губер, Шарль, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 272.
2. Гейнс, Голдуотер, Хейтер, Электронные сверхвысокочастотные приборы со скрещенными полями, Изд-во иностранной литературы, 1961, 106.
3. Лебединский М. А., Технология электровакуумного производства, Госэнергоиздат, 1961.
4. Бейкер, Гейнс, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, 9.
5. Галактионова Н. А., Водород в металлах, Изд-во черной и цветной металлургии, 1959.
6. Щукарев С. А., Семенов Г. А., Доклады АН СССР, 1961, 141, 3, 652.
7. Panish M. B., J. Chem. Phys., 1961, 34, 1079.
8. Константинов В. И., Амосов В. М., Холбес Е. А., Порошковая металлургия, 1961, 5, 34.
9. Аршанская Н. Г. и др., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 8, 1064.
10. Александрова А. Т., Бродский С. И., Сажин И. И., Ширенко Г. Н., Технологическое оборудование электровакуумного производства, Госэнергоиздат, 1962, стр. 179.
11. Менар, Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1958, вып. 1, стр. 262.
12. Weinreich O., J. Appl. Phys., 1949, 20, 1256.

13. Каганович М. В., Макарова Р. А., Радиотехника и электроника, 1962, 7, 9, 1572.
 14. Кульварская Б. С., Масловская Р. С., Радиотехника и электроника, 1960, 5, 8, 1255.
 15. Шульман А. Р., Ярощевский И. Д., ЖТФ, 1956, 24, 5, 845.
 16. Тахакиси, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 430.
 17. Danforth W. E., Morgan F. H., Phys. Rev., 1950, 79, 142.
 18. Goldwater D. L., Danforth W. E., Proc. of the 3rd Nat. Conf. on the Tube Techniques, N. Y., 1958, p. 66.
 19. Danforth W. E., Advances in Electronics, 1953, 5, 169.
 20. Goldwater D. L., J. Franklin Inst., 1956, 261, 3, 331.
 21. Shapiro E., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 20, 52.
 22. Danforth W. E., Bodine S. H., J. Franklin Inst., 1955, 260, 467.
 23. Hoch M., Johnston H. L., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4833.
 24. Cronin L. J., Apelbaum J. H., IRE Nat. Conv. Rec., 1957, pt. 3, 5, 120—123.
 25. Кульварская Б. С., Марченко Б. М., Степанов Г. В., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 8, 1005.
 26. Бондаренко Б. В., Царев Б. М., Радиотехника и электроника, 1959, 4, 6, 1059.
 27. Попов Б. Н., Гугнин А. А., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 8, 1024.
 28. Weinreich O. A., Blecher H., Rev. Scient. Instr., 1952, 23, 56.
 29. Пенчко Е. А., Приборы и техника эксперимента, 1961, № 1, стр. 170.
- 

ГЛАВА ПЯТАЯ

МЕТАЛЛОПОРИСТЫЕ КАМЕРНЫЕ КАТОДЫ (L-КАТОДЫ)

5-1. КОНСТРУКЦИИ КАТОДОВ И МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

В современных приборах сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона часто требуется плотность тока эмиссии в статическом режиме, равная нескольким амперам и более с квадратного сантиметра. Так как оксидные катоды не могут обеспечить такую плотность тока, то разработка многих типов СВЧ приборов стала возможной лишь после появления металлопористого вольфрамо-бариевого камерного катода или, как принято называть его в литературе, L-катода [Л. 1]. L-катод принято считать пленочным термокатодом. В нем пленка бария, активирующая поверхность вольфрама и разрушающаяся во время работы катода вследствие испарения, ионной бомбардировки и реакций с газами, выделяющимися из оболочки и деталей прибора, непрерывно возобновляется за счет поступления бария из специальной камеры с запасом активного вещества.

Недостатки этого катода, связанные с относительной сложностью его изготовления, малой (по сравнению с оксидным катодом) эффективностью, большой длительностью активирования, окупаются его высокой термоэмиссией и стойкостью к отравлению. В экспериментальных диодах катод способен давать в статическом режиме ток плотностью до 10 а/см^2 и более в течение сотен часов. При плотности тока $2\text{—}4 \text{ а/см}^2$ долговечность катода составляет тысячи часов. В случае отравления катод

быстро восстанавливает свою эмиссию после прекращения действия отравляющего агента. Разработанные позже бескамерные металлопористые катоды, пропитанные и прессованные, алюминатные и вольфраматные катоды (гл. 6), конструктивно гораздо проще L -катода, так как в них нет специальной камеры для активного вещества, которое в этом случае находится непосредственно в порах вольфрамовой губки катода. По эмиссионным свойствам эти катоды почти не отличаются от L -катода, тем не менее последний и по настоящее время находит достаточно широкое применение. Причиной этого является то, что он менее требователен к условиям хранения и использования, чем другие типы металлопористых катодов. Последнее обусловлено тем, что камера L -катода заполняется высокостабильным по отношению к влаге активным веществом — карбонатом бария-стронция. В случае прессованных и пропитанных катодов активным веществом служит алюминат бария-кальция. Эти вещества способны изменяться под воздействием влаги (при увеличенном содержании ее в атмосфере, окружающей катод), особенно при повышенных температурах, имеющих место при заварке ламп. При этом происходит частичное превращение активных веществ в продукты реакции, ухудшающие свойства катода. Кроме того, преимуществами L -катода по сравнению с пропитанными и прессованными катодами являются: возможность снижения до более низких пределов пористости губки и, следовательно, скорости испарения с катода бария и окиси бария, а также увеличения запаса активного вещества. Оба эти фактора позволяют в широких пределах регулировать долговечность L -катода.

В любом L -катоде имеется камера, заполненная активным веществом и закрытая пористой вольфрамовой стенкой (губкой), наружная сторона которой является эмиттирующей поверхностью (рис. 5-1).

В качестве активного вещества обычно применяется карбонат бария или двойной карбонат бария-стронция. Реже применяется тройной карбонат бария-стронция-кальция, окись бария [Л. 2], окись бария-стронция-кальция с различными добавками [Л. 3], карбонат бария с добавками [Л. 4, 5], сплавы бария [Л. 4], вольфраматы и алюминаты бария-кальция. L -катоды принято классифицировать как пленочные вольфрамо-бариевые метал-

лопористые катоды, поскольку активатором, образующим на поверхности катода пленку, является барий, расположенный на слое адсорбированного на вольфраме кислорода [Л. 6]. Описаны также катоды с торием в качестве активатора [Л. 7]. Однако эти катоды не нашли практического применения вследствие их высокой рабочей температуры.

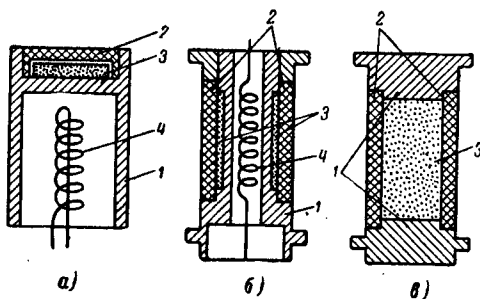


Рис. 5-1. Различные конструкции *L*-катодов.
а — плоский торцевой катод; *б* — цилиндрический катод косвенного нагрева; *в* — цилиндрический катод прямого нагрева; 1 — молибденовый корпус; 2 — вольфрамовая губка; 3 — активное вещество; 4 — подогреватель.

Важнейшей составной частью катода является губка, изготавливаемая обычно из вольфрамового порошка определенной зернистости. Практически установлено, что диаметр наиболее крупных пор в губке катода должен быть в пределах 0,8—1,2 мкм. При этом плотность тока достаточна, а скорость испарения бария сравнительно невелика. Для получения таких пор зерна порошка должны иметь размеры порядка 1,6—2,5 мкм.

Чтобы пористость губки была однородна, необходим порошок с малым разбросом по величине зерен. В случае наличия, наряду с зернами нужного размера, крупных зерен (10 и более мкм) распределение выходов сквозных пор на поверхности губки будет неравномерным, а их количество, приходящееся на единицу поверхности, небольшим. При этом будет также наблюдаться и неравномерность размеров пор. Все это отрицательно сказывается на свойствах катода: ухудшает его эмиссионную способность и увеличивает скорость испарения с него бария и окиси бария. Наличие в порошке очень мелких

частиц и конгломератов также приводит к неравномерному распределению пор и, кроме того, уменьшает количество сквозных пор. Большое значение для получения губки с равномерным распределением пор по ее поверхности имеет форма частиц порошка. Наилучшие результаты могут быть получены в том случае, если частицы по форме приближаются к сфере. Порошок, как это следует из сказанного выше, не должен содержать в себе никаких посторонних включений. Как показал опыт, наилучшие результаты при изготовлении губок дает порошок, восстановленный в водородных печах из триоксида вольфрама, полученной из паравольфрамата аммония. Присутствие в частицах порошка таких примесей, как мышьяк, сера, фосфор, никель, титан, свинец и др., недопустимо, так как при этом возможно загрязнение эмиттирующей поверхности катода и ухудшение его эмиссионных свойств. В табл. 5-1 приведено предельно допустимое содержание примесей в вольфрамовом порошке, применяющемся при изготовлении *L*-катодов.

Таблица 5-1

Химический состав порошка вольфрама марки ВЧ

Компоненты	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Ni	SiO_2	CaO	Mo	P	S	W
Содержание, %	0,01	Следы	0,002	0,002	0,2	0,001	0,002	99,86

Ввиду большого удельного веса вольфрама и сильно выраженной способности его мелких частиц к слипанию до сих пор не существует более или менее надежного (объективного) метода анализа зернистости вольфрамового порошка с размером частиц около одного микрона (ситовый анализ пригоден лишь для частиц размером более 30—40 мкм).

Метод, который получил наиболее широкое распространение, состоит в следующем. Проба от данной партии порошка помещается на предметное стекло оптического микроскопа. Затем с помощью измерительной сетки определяются размеры частиц, находящихся в поле микроскопа. Обычно для определения зернового состава достаточно определить размеры нескольких сотен частиц.

Этот метод не позволяет с достаточной степенью достоверности отличить отдельные кристаллики от конгломератов слипшихся вместе кристалликов. Кроме того, размер частиц при этом соизмерим с длиной волны видимого света, т. е. находится на пределе разрешающей способности оптического микроскопа. Поэтому результаты, полученные таким методом, ненадежны и являются

только ориентировочными. Применение для счета электронного микроскопа и больших увеличений сильно усложняет производство анализа ввиду сокращения числа частиц в поле микроскопа. Кроме того, и при больших увеличениях трудно бывает отличить отдельную частицу от конгломерата.

Седиментационные методы анализа порошков вольфрама не дают удовлетворительного результата ввиду большого удельного веса вольфрама и отсюда — отсутствия пригодной жидкости для получения достаточно

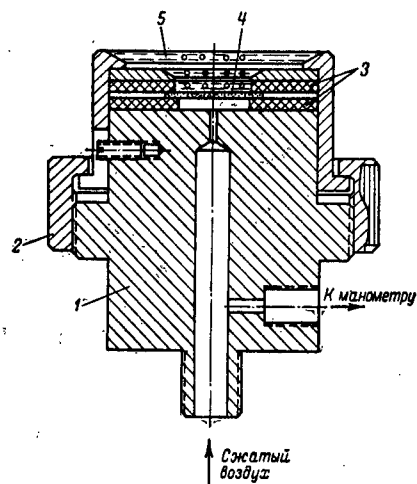


Рис. 5-2. Приспособление для проверки давления протекания губок.

1 — корпус; 2 — накидная гайка; 3 — резновые кольца; 4 — контролируемая губка; 5 — этиловый спирт.

устойчивых суспензий. Метод определения удельной поверхности (по поглощению метанола) применяется только как вспомогательный, так как он не дает представления о зерновом составе порошка и о наличии в нем конгломератов. Насыпной вес порошка дает некоторое представление о его зернистости и поэтому он используется практически как один из параметров, определяющих в первом приближении пригодность порошка для изготовления губки *L*-катодов.

Предложен простой способ определения пригодности любой партии порошка для изготовления губки катода, основанный на продувании сжатого воздуха через по-

крытый слоем жидкости пробный диск, изготовленный из порошка путем прессования и последующего спекания в водороде [Л. 2]. Диск зажимается с помощью резиновых колец в оправке (рис. 5-2), на него наливается слой этилового спирта, снизу подается очищенный сжатый воздух, давление которого контролируется манометром. Подобным же образом проверяется и пористость колпачков, изготовленных из пористого вольфрама. Поверхность губки наблюдается с помощью бинокулярного микроскопа при увеличении в 15—20 раз. По пузырькам воздуха, выходящим через устья сквозных пор, можно качественно судить о свойствах губки — о распределении по поверхности пор какого-либо размера, соответствующего данному давлению воздуха. С помощью окулярной сетки микроскопа можно замерять расстояние между порами. Губка считается годной для применения, если при медленном повышении давления воздуха первые пузырьки его возникают при заданном давлении (так называемом «давлении протекания»), соответствующем требуемому диаметру пор. При дальнейшем повышении давления на 10—15% вся поверхность губки должна быть равномерно покрыта пузырьками. Чем меньше расстояние между порами и размеры пор, тем выше качество губки. Приблизительно можно определить радиус сквозных пор в губке, применяя уравнение

$$r = \frac{2\alpha}{p} \cos \varphi, \quad (5-1)$$

где r — радиус поры, см;

α — коэффициент поверхностного натяжения, дн/см (для этилового спирта $\alpha = 25 \text{ дн/см}$);

p — давление воздуха под губкой, дн/см^2 ($1 \text{ ат} = 981\,000 \text{ дн/см}^2$);

φ — угол смачивания (для пары спирт — вольфрам $\varphi = 0$).

При массовом производстве катодов размер пор обычно не указывается, а контроль осуществляется по давлению протекания.

Для изготовления губки катода могут применяться также порошки из молибдена, рения, смеси рения и вольфрама и из металлов платиновой группы или их смесей с вольфрамом. Все сказанное выше о степени чи-

стоты вольфрамового порошка, а также его зернистости относится и к этим порошкам.

Для изготовления других деталей катода: корпуса (рис. 5-4, 5-6), камеры подогревателя (рис. 5-3, 5-5), используется молибден марки МЧ в виде прутков или же-

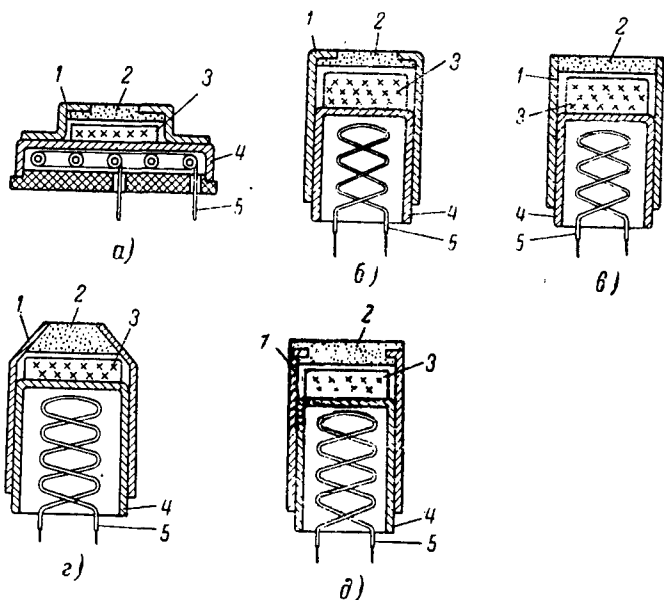


Рис. 5-3. Катоды с различными формами деталей для запрессовки порошка.

а и *б* — плоские катоды с закраинами; *в* — плоский катод без закраин; *г* — катод с коническим сужением; *д* — катод с двойной припрессовкой; 1 — молибденовая переходная деталь; 2 — губка из спрессованного порошка; 3 — таблетка из двойного карбоната бария-стронция; 4 — керн катода (камера для подогревателя); 5 — подогреватель.

сти. Для соединения деталей катодов методом пайки применяется обычно платина в виде проволоки. Камера катода заполняется обычно двойным карбонатом бария-стронция.

Исходные продукты (нитраты бария и стронция, углекислый аммоний), применяющиеся для изготовления двойного карбоната бария-стронция, должны обладать высокой чистотой. Содержание щелочей (в пересчете на сульфат натрия) в двойном карбонате не должно превы-

шать 0,1%. Наличие в карбонате большого количества вредных загрязняющих примесей может привести к ухудшению эмиссионных свойств катода. Присутствие в карбонате щелочей приводит к образованию на электродах и оболочке прибора, в котором применяется катод, налета щелочных металлов, что может послужить причиной нарушения его работы вследствие появления утечек, сеточного термотока, пробоев и т. п.

В связи с тем, что *L*-катоды с цилиндрической рабочей поверхностью применяются сравнительно редко, ниже описываются только конструкции торцевых катодов. Конструкция катода в значительной мере определяется формой губки, методом сочленения губки с другими деталями катода, способом крепления катода к держателю. Губки катодов могут иметь форму диска или колпачка с плоской или вогнуто-сферической торцевой поверхностью. Губка, имеющая форму колпачка, сложна в изготовлении, но уплотнение швов в местах сочленения губки с другими деталями катода при такой ее форме осуществляется проще, чем в случае губки, имеющей форму диска. Таким же преимуществом обладает также губка, сочлененная с молибденовым переходным цилиндром посредством впрессовывания в него порошка вольфрама и последующего спекания (рис. 5-3) или пайки (сварки) губки, имеющей форму диска, с переходным цилиндром (рис. 5-4). Преимущество это обусловлено тем, что у катодов с такими губками шов, уплотняемый в последнюю очередь, находится на значительном расстоянии от камеры с активным веществом. Это позволяет уменьшить вредное влияние разогрева при герметизации шва, заключающееся в протекании побочных реакций между активным веществом и стенками камеры с выделением продуктов, которые ухудшают эмиссионные свойства катода. На рис. 5-5 приведены конструкции катодов с губками, имеющими форму колпачков. Конст-

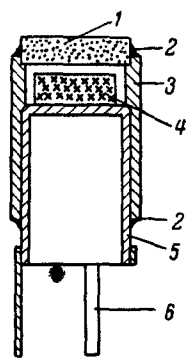


Рис. 5-4. *L*-катод с губкой в виде диска и переходным цилиндром.

1 — вольфрамовая губка; 2 — сварка или пайка; 3 — переходный цилиндр; 4 — таблетка из карбоната бария-стронция; 5 — керн (камера для подогревателя); 6 — держатель катода.

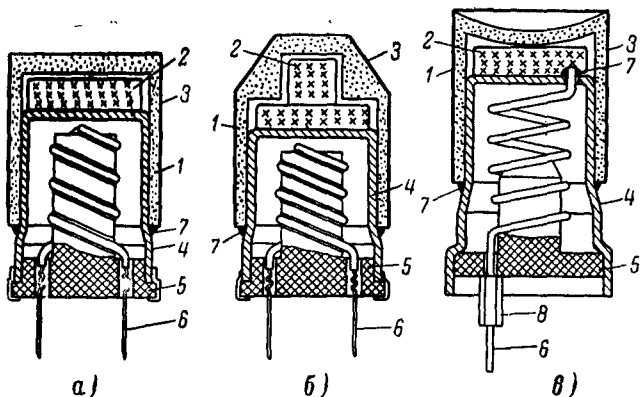


Рис. 5-5. L-катоды с губкой в виде колпачков.

a—*б* — плоские катоды; *в* — катод с вогнутой поверхностью; 1 — вольфрамовая губка; 2 — таблетка из карбоната бария-стронция; 3 — уплотненная боковая поверхность губки; 4 — kern катода (камера для подогревателя); 5 — алундовый керамический держатель подогревателя; 6 — подогреватель; 7 — герметичный шов (пайка, сварка); 8 — танталовая закрепка вывода подогревателя.

рукции катодов, корпус которых состоит из двух деталей — переходного (от губки к камере подогревателя) цилиндра и камеры подогревателя, — приведены на рис. 5-3 и 5-4.

В случае применения для герметизации камеры катода способов с высокой концентрацией тепла (сварка электронным лучом, дуговая сварка, электроконтактная сварка) возможно использование упрощенных конструкций катодов без переходных деталей и с губками, имеющими форму диска (рис. 5-6). Однако при такой конструкции большие трудности представляет контроль герметичности шва. Обыч-

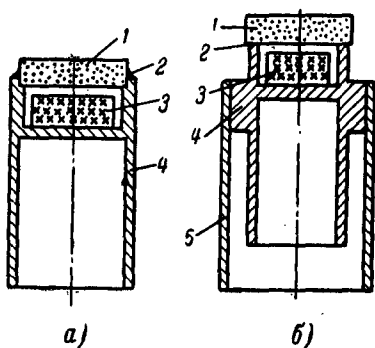


Рис. 5-6. L-катоды с губкой в виде диска.

a — губка приварена электрической дугой или электронным лучом; *б* — губка приварена электроконтактным способом; 1 — вольфрамовая губка; 2 — сварка; 3 — таблетка из карбоната бария-стронция; 4 — корпус катода; 5 — держатель катода.

Но в этом случае качество шва контролируется визуально.

Толщина губки катода составляет обычно 0,5—0,8 мм. При меньшей толщине велика вероятность получить в губке сквозные поры слишком большого диаметра, а это ведет к чрезмерно интенсивному испарению

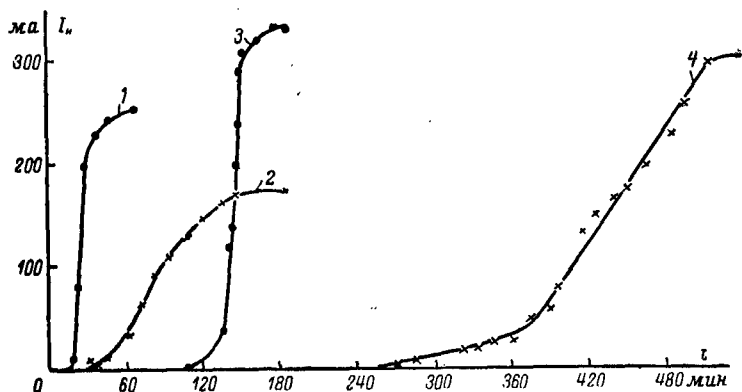


Рис. 5-7. Зависимость времени активирования и тока катода от толщины губки и герметизации камеры катода.

1 — губка толщиной 0,3 мм, камера катода герметизирована; 2 — губка толщиной 0,3 мм, камера катода не герметизирована; 3 — губка толщиной 1,2 мм, камера катода герметизирована; 4 — губка толщиной 1,2 мм, камера катода не герметизирована.

бария с катода. При увеличении толщины губки увеличивается время активирования катода. На рис. 5-7 приведены графики зависимости тока от времени при активировании катодов с разной толщиной губки, из которых видно, что время активирования приблизительно пропорционально толщине губки. С увеличением толщины губки скорость испарения с катода бария и его окиси несколько уменьшается (рис. 5-22).

3-2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КАТОДОВ

Простейший способ изготовления губки торцевого катода, при котором совмещаются сразу две операции — придание губке соответствующей формы и сочленение ее с переходной молибденовой деталью, — заключается в том, что вольфрамовый порошок запрессовывается при давлении несколько тонн на 1 см^2 в молибденовую деталь (рис. 5-3) и спекается в течение 20—30 мин в во-

дорожной печи при температуре $1300-1500^{\circ}\text{C}$. Форма молибденовой детали может быть самой разнообразной. Коническая форма переходной детали удобна в том случае, когда требуется малый размер эмиттирующей поверхности. Недостатком этого способа является появление щелей между губкой и деталью при спекании вследствие усадки спрессованного порошка, что приводит к чрезмерно большому испарению бария при работе катода. Кроме того, щели превращаются после активирования катода в местные источники эмиссии с повышенной плотностью тока. Для устранения этих явлений был использован способ так называемой двойной припрессовки, заключающийся в том, что порошок припрессовывается к краям молибденовой детали с двух сторон (см. рис. 5-3, д). Общим недостатком способа впрессовывания во всех его вариантах является неравномерность пористости губки, возникающая благодаря трудностям разравнивания порошка перед прессованием из-за склонности его частиц к слипанию. По мере увеличения размеров губки эти трудности возрастают. Порошок перед прессованием обычно протирают через сито для разрушения комочков из слипшихся конгломератов.

Для регулирования пористости и повышения начальной прочности прессованных заготовок в порошок часто вводят несколько процентов (по весу) парафина или глицерина. В процессе спекания при медленном подъеме температуры эти добавки испаряются.

Губка может быть изготовлена в виде диска отдельно (без впрессовки в переходную деталь) прессованием в специальной прессформе и затем соединена тем или иным способом с другими деталями катода, например, с помощью электроконтактной сварки, дуговой сварки, пайки с помощью припоев (рис. 5-4). Очень удобной формой для торцевых катодов является колпачок, изготовленный целиком из вольфрама (рис. 5-5). Катоды, изготовленные с применением таких колпачков, имеют следующие преимущества.

1. Эмиттирующей поверхностью является вся поверхность торца. В катодах, изготовленных по способу впрессовывания, часть поверхности занята молибденовой деталью (исключая способ двойной припрессовки).

2. На эмиттирующей поверхности катода нет щелей и неплотностей.

Процесс изготовления вольфрамового колпачка или диска распадается на следующие стадии.

1. Изготовление пористой вольфрамовой заготовки в виде штабика.

2. Пропитка штабика медью.

3. Механическая обработка.

4. Удаление меди из пор колпачка.

5. Герметизация (закрытие пор) боковой поверхности колпачка.

Для изготовления пористых штабиков вольфрамовый порошок, замешанный с 2% парафина, закладывается в тонкостенные резиновые оболочки соответствующих размеров. Оболочки завязываются и вставляются во вторые оболочки, несколько большего диаметра, которые тоже завязываются и закладываются в гидростатическую камеру (бомбу), наполненную смесью керосина и веретенного масла, и опрессовываются при давлении 1 500—1 800 кг/см². Давление в камере создается с помощью гидрокомпрессора. Опрессованные штабики извлекаются из оболочек, закладываются в молибденовые лодочки и загружаются в печь водородного отжига. Температура в печи медленно (50—70° в час) повышается до 400—500° С. После этого температура печи повышается со скоростью 100—150° в час до 1 700° С и при этой температуре делается выдержка в течение 2 ч. Затем лодочки со штабиками загружаются в специальную водородную печь с вольфрамовым трубчатым нагревателем и отжигаются при температуре 2 000—2 100° С в течение 20—40 мин. Спеченные штабики, имеющие пористость 17—20% и давление протекания 0,7—0,9 ат, пропитываются медью. Для этого в молибденовую лодочку, покрытую внутри алуном, закладываются кусочки бескислородной меди марки МБ, на которые кладутся штабики. Лодочки постепенно проталкиваются в рабочую зону трубчатой печи водородного отжига, имеющей температуру 1 300—1 400° С. Через 10—20 мин штабики оказываются полностью пропитанными медью и из них с помощью механической обработки на станке можно получить заготовку любой формы. Обработку лучше всего производить твердосплавным инструментом. Если нужно иметь особо гладкую поверхность, то заготовки шлифуют и полируют. Полученные заготовки в виде колпачков или дисков подвергаются в течение суток обра-

ботке при комнатной температуре разбавленной азотной кислотой, которая несколько раз заменяется свежей порцией. При этом большая часть меди удаляется из пор заготовок. Окончательное удаление меди осуществляется путем нагрева колпачков или дисков в вакууме $5-8 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре $1600-1700^{\circ}\text{C}$. Губку для катодов в виде дисков можно изготовить, не прибегая к пропитке штабиков медью. Для этого спеченные при 2000°C штабики шлифуются на круглошлифовальном станке до нужного диаметра и разрезаются на диски электроискровым способом. Такие диски обладают лучшим распределением пор, чем отпрессованные в прессформе. Этот метод следует применять в тех случаях, когда размеры пор и общая пористость губки очень малы и в ней имеются закрытые поры.

Для получения вольфрамовых колпачков с малой пористостью сначала вытачивают заготовки колпачков из полуотожженной (спеченной при 1300°C губки). Размеры колпачка выдерживаются с учетом усадки при последующем спекании при 2000°C и припусков на окончательную обработку. Окончательная обработка колпачков производится либо электроискровым методом, либо шлифовкой абразивными кругами внутренней и наружной цилиндрических поверхностей. Уменьшение пористости губки достигается обычно применением для ее изготовления порошков с более мелкими (менее 1 мкм) зернами.

Так как боковая поверхность катода не должна эмиттировать электроны, то устья пор на цилиндрической поверхности колпачка закрываются с помощью метода закатки. Для этого колпачок плотно надевается на разжимную оправку, вращающуюся со скоростью $1200-1500$ об/мин. К боковой его поверхности с силой около 1 кг прижимается ролик из твердого сплава. Через контакт ролик — колпачок пропускается электрический ток силой $20-30\text{ а}$. Для предотвращения окисления колпачок обдувается струей сжатого азота. После обкатки колпачки подвергаются очистке (обезжиривание, отжиг в водороде и в вакууме при 1600°C).

С целью улучшения равномерности распределения пористости по поверхности катода может быть применен метод изготовления губки из пучка тонких вольфрамовых проволок, зажатых в молибденовую обойму

[Л. 8]. Однако этот способ ввиду его сложности не нашел практического применения.

Корпус катода (рис. 5-4) изготавливается из пруткового молибдена сверлением и точением. В случае конструкций, приведенных на рис. 5-3 и 5-5, корпус катода состоит из двух деталей: камеры для подогревателя и переходной детали-цилиндра, которые изготавливаются путем выдавливания или штамповки из листового молибдена толщиной 0,1—0,15 мм, прокатанного в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

После химической очистки (обезжиривание и легкое поверхностное травление), отжига в водороде и в вакууме при 1100°C детали поступают на сборку катода.

Перед сборкой катодов прессуются таблетки из двойного карбоната бария-стронция. Диаметр таблетки меньше диаметра камеры катода на 0,1—0,2 мм. Толщина таблетки выбирается обычно такой, чтобы вес ее составлял 40—50 мг на 1 см^2 эмиттирующей поверхности катода. Таблетка должна свободно помещаться в камере катода. Это делается для уменьшения площади контакта между активным веществом и стенками камеры катода с целью подавления побочных реакций между ними во время герметизации катода, сопровождающейся его нагревом, а также при обезгаживании его в приборе. Эти реакции (см. § 5-3) ведут к образованию продуктов, ухудшающих эмиссионные свойства катода.

Карбонатная таблетка закладывается в углубление корпуса катода и закрывается губкой. После этого производится герметизация камеры. Такой метод сборки применяется в случае конструкций катодов без переходных деталей, приведенных на рис. 5-6. В конструкциях с переходными деталями (рис. 5-3 и 5-4) таблетка укладывается на губку, соединенную с переходной деталью, в деталь вставляется керн (камера для подогревателя) и производится герметизация шва между керном и переходной деталью. Аналогично последнему способу производится сборка катодов с губкой, имеющей форму колпачка.

Герметизация швов L-катода производится различными методами: механическим (тугая посадка, завальцовка), сваркой, пайкой.

При механическом методе губка плотно вставляется в углубление корпуса катода. При этом возможна за-

вальцовка краев углубления на губку [Л. 9]. Этот метод применим при конструкции катода, изображенной на рис. 5-1. При использовании этого метода невозможно добиться совершенной герметизации камеры катода: размеры щелей между губкой и стенками камеры будут всегда больше размеров пор губки. Это приводит к увеличению времени активирования катода и ухудшению его эмиссионных свойств (меньший ток эмиссии, меньшая стабильность тока во времени) по сравнению с таким же катодом, но имеющим более совершенную герметизацию.

На рис. 5-7 приведены графики зависимости тока эмиссии от времени для катодов, имеющих совершенную герметизацию, осуществленную с помощью пайки (конструкция катода приведена на рис. 5-5,а), и для катодов с механической герметизацией — керн плотно вставлен в колпачок катода, но не спаян с ним. Хорошо герметизированные катоды активируются быстрее, а конечное значение тока у них выше.

При сварке электрической дугой или электронным лучом герметизация камеры катода осуществляется за счет плавления материала корпуса, переходной детали или керна катода (рис. 5-4). Недостатком швов, полученных при сварке дугой, является несколько пониженная их механическая прочность. Это обусловлено рекристаллизацией обширных участков молибдена, прилегающих к шву, поскольку концентрация тепла при этом способе недостаточно велика.

Пайка деталей катода производится платиной на специальной установке токами высокой частоты. Платина в виде проволоки диаметром 0,1 мм приваривается электроконтактной сваркой к керну катода в непосредственной близости от вольфрамового колпачка или молибденового цилиндра (переходной детали), образуя на керне два кольца, плотно прилегающих друг к другу. Затем катод вставляется в концентратор токов высокой частоты. Пайка производится подачей короткого (длительность несколько десятых долей секунды) импульса тока высокой частоты и возникающего при этом нагрева узкой кольцевой зоны на катоде, захватывающей часть керна с приваренной к нему платиновой проволокой и край вольфрамового колпачка или молибденового цилиндра.

Недостатком этого метода является довольно значительный ($900—1\,000^{\circ}\text{C}$) разогрев всего катода и, следовательно, возможность протекания побочных реакций, ухудшающих качество катода. В связи с этим метод пайки применяется при таких конструкциях, в которых спаиваемый шов удален на значительное расстояние от камеры. Кроме того, платина образует сплавы с молибденом и вольфрамом, свойства которых (коэффициент термического расширения, механическая прочность) отличаются от чистых металлов. В связи с этим шов может иметь пониженную прочность, особенно при многократном нагревании и охлаждении катода.

Известен способ электроконтактной сварки губки катода с корпусом через прокладку из ниобия [Л. 2]. При этом имеет место сильный разогрев (свыше $2\,000^{\circ}\text{C}$) камеры катода, в связи с чем происходит плавление активного вещества (в этой работе была применена окись бария). Однако с применением конденсаторной электроконтактной сварки возможно осуществить сварку непосредственно губки с корпусом катода и избежать при этом значительного повышения температуры камеры. Недостатком этого метода герметизации шва является сложность контроля качества и невысокая его прочность.

С целью уменьшить влияние нагрева камеры при герметизации в [Л. 4] применена предварительная электродуговая заварка шва при отсутствии в камере активного вещества. При этом в шве остается незаваренным небольшое отверстие, через которое потом засыпается в камеру активное вещество. После этого производится заварка отверстия.

Контроль герметичности швов катодов может производиться путем подачи сжатого воздуха снизу через губку катода, покрытого слоем спирта. В случае плохой герметичности шва будет наблюдаться выделение пузырьков воздуха в тех его местах, где имеются сквозные отверстия. Такой контроль легко осуществляется в случае катодов с вольфрамовыми колпачками или молибденовыми цилиндрами (переходными деталями). Для этого пригодно то же приспособление, которое используется для контроля распределения пор в губке (рис. 5-2).

При выборе конструкции и технологии изготовления L-катодов необходимо руководствоваться следующим.

Для того чтобы иметь высокую воспроизводимость параметров катодов, следует применять конструкции (несмотря на их сложность) с вольфрамовым колпачком или с переходной деталью. Эти конструкции позволяют контролировать размер пор и их распределение по поверхности губки, а также герметичность швов у каждого катода. Этот контроль необходим, поскольку при современной методике изготовления губок нет возможности обеспечить их идентичность даже путем строгого соблюдения всех технологических операций.

При монтаже в прибор катода необходимо крепить его так, чтобы выполнить два основных, в известной мере противоречивых требования:

1. Минимальный теплоотвод от катода.

2. Максимальная прочность крепления катода.

Обычно деталью, к которой крепится катод, является втулка из кобальта или никеля, впаянная в керамическую шайбу. Катод крепится к втулке (обычно с помощью электроконтактной сварки) либо через три ленточки шириной 0,5—1 мм, изготовленные из тантала толщиной 0,1 мм (рис. 5-4), либо через цилиндр, изготовленный из танталовой фольги толщиной 10—15 мкм (рис. 5-6,б). В первом случае катод крепится за керн, во втором — за специальное кольцо, выточенное на корпусе катода или припаянное к нему. Танталовый цилиндр во втором случае играет одновременно роль теплового экрана.

С целью уменьшения разброса температуры катодов необходимо при их монтаже в приборе обращать особое внимание на сохранение постоянства размеров деталей, через которые крепится катод: толщины, ширины и длины ленточек, диаметра, длины и толщины степки цилиндра.

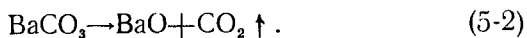
Приведенные способы изготовления и крепления катодов обеспечивают достаточную их прочность и способность нормально работать в приборах, подвергающихся различным механическим воздействиям.

5-3. ОБРАБОТКА КАТОДОВ В ВАКУУМЕ

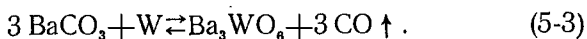
При обработке *L*-катода в вакууме имеют место следующие процессы:

А. Обезгаживание катода. Для обезгаживания катод нагревается до температуры 800—850°С, при которой

карбонат бария, заложенный в камеру катода, начинает интенсивно разлагаться по реакции



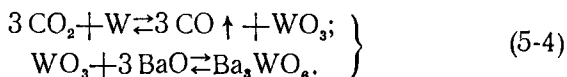
(Для SrCO_3 процессы протекают аналогично и в дальнейшем о них упоминаться не будет.) Образующаяся при этом двуокись углерода выделяется из камеры через поры губки и неплотности между губкой и стенками камеры. Однако это не единственно возможная при этих условиях реакция. Как было показано [Л. 10, 11], вследствие наличия непосредственного контакта карбоната с вольфрамом, начиная с 600°C , протекает реакция



Эта реакция может быть вредной, так как в результате нее образуется вольфрамат бария, который, по-видимому, не пригоден в качестве источника активатора — металлического бария [Л. 6, 12]. Кроме того, вольфрамат бария, образуясь на внутренней поверхности губки катода, забивает в ней поры и препятствует диффузии бария на поверхность катода. Это может привести к ухудшению эмиссионных свойств катода. Для предотвращения этого явления Катц [Л. 13] предложил поместить в камеру катода таблетку из тонкой (10—15 мкм) спутанной вольфрамовой проволоки, расположив ее между губкой и карбонатной таблеткой. Это усовершенствование дало хороший эффект, так как реакция (5-3) была при этом локализована в проволочной таблетке, которая служила защитой для губки от образования в ней вольфрамата. Большое влияние на протекание реакции (5-3) оказывает пористость губки и герметизация камеры. Чем меньше пористость губки и лучше герметизация, тем выше при той же температуре давление двуокиси углерода в камере катода и тем полнее протекает реакция (5-3). Скорость реакции (5-3) можно ограничить, если вести процесс разложения достаточно медленно, не допуская повышения давления двуокиси углерода в откачиваемом объеме, где расположен катод, сверх $(5-8) \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ При этом процесс обезгаживания протекает в значительной части по реакции (5-2). Для этого температуру катода поддерживают в пределах $800-850^\circ \text{C}$. Время его обезгажива-

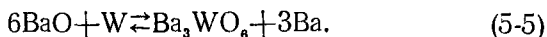
ния при этом обычно составляет несколько часов. Пока не произошло полного разложения карбоната, дальнейшее повышение температуры с целью ускорения процесса обезгаживания недопустимо, так как давление двуокиси углерода возрастает, а это способствует протеканию реакции (5-3). При этом также возможно образование в камере катода и плавление эвтектического соединения $2 \text{BaCO}_3 \cdot \text{BaO}$ (температура плавления 1030°C) [Л. 14], что резко увеличивает скорость реакции (5-3) ввиду возрастания поверхности контакта между реагентами.

Для того чтобы уменьшить возможность образования легкоплавкой эвтектики, для заполнения камеры катода применяется обычно не карбонат бария, а двойной карбонат бария-стронция. Двуокись углерода, выделяющаяся при разложении карбоната, частично окисляет вольфрамовую губку с образованием окислов различного состава. Это затрудняет последующее активирование катода, так как способствует протеканию вредной реакции, в результате которой образуется вольфрамат [Л. 15]:



Следствием этих побочных процессов является увеличение длительности активирования катода, уменьшение его эмиссионной способности и сокращение долговечности. При массовом производстве приборов с *L*-катодами большая длительность обезгаживания катода с карбонатным заполнением приносит значительные неудобства, так как сильно сокращает производительность откачного оборудования. Попытки заменить карбонаты щелочноземельных металлов в камере катода на другие их соединения [Л. 2, 3, 4] не привели к практическим результатам. Иногда применяют предварительное обезгаживание катода в отдельном вакуумном объеме. Такие предварительно обезгаженные катоды монтируются затем в прибор. Это позволяет значительно ускорить обработку приборов, однако следует иметь в виду, что предварительно обезгаженные катоды подвержены действию влаги и при длительном хранении на воздухе могут прийти в негодность.

Б. Активирование катода. Процессы образования свободного бария и диффузии его на поверхность губки катода. При нагревании катода до 1 150—1 200° С происходит, по-видимому, очистка губки от окислов, образующихся во время обезгаживания катода, и активирование его поверхности барием, выделяющимся в камере катода вследствие взаимодействия окиси бария с вольфрамом [Л. 1, 6, 7, 10, 11, 16, 17]:



О механизме доставки бария из камеры катода на его поверхность существуют различные мнения. Одна группа исследователей [Л. 6, 9, 16] придерживается того мнения, что диффузия бария через вольфрамовую губку осуществляется посредством кнудсеновского потока через ее поры. Другие исследователи [Л. 18] утверждают, что барий проникает на поверхность катода путем миграции по стенкам пор губки и, наконец, имеется группа исследователей [Л. 19—21], допускающих преобладание того или другого механизма диффузии или их равноправность в зависимости от свойств губки, активного состава в камере катода и его температуры. По-видимому, эта последняя позиция более других отвечает действительности, тогда как одностороннее решение вопроса в пользу только одного какого-либо механизма диффузии отражает ее лишь в отдельных частных случаях.

Представив поры губки катода в виде каналов одинакового диаметра, расположенных в трех взаимно перпендикулярных направлениях, Моргулис и Дыкман [Л. 20—22] теоретически показали, что в зависимости от диаметра пор и длины пути миграции возможно преобладание того или другого механизма диффузии. Соотношение кнудсеновской и миграционной составляющих общего потока диффузии определяется следующим выражением

$$\frac{N_k}{N_m} = \left(\frac{r}{\Delta} \right)^2, \quad (5-6)$$

где N_k — поток атомов бария, переносимых через газовую фазу;

N_m — поток атомов бария, переносимых посредством миграции по стенкам пор;

r — радиус пор;

Δ — эффективная протяженность миграции, равная

$$\Delta = \sqrt{D\tau} = B \exp\left(\frac{Q-q}{2kT}\right), \quad (5-7)$$

где D — коэффициент миграции;

τ — время жизни атомов бария в адсорбированном состоянии;

B — постоянная;

Q — энергия активации испарения бария;

q — энергия активации миграции бария.

В случае, когда $\frac{\Delta}{r} \gg 1$, преобладает миграционный механизм переноса. При $\frac{\Delta}{r} \ll 1$ преобладает кнудсеновский механизм.

Процесс диффузии бария сквозь губку катода исследовался в работе [Л. 3]. Экспериментальное исследование диффузии стронция через вольфрамовую губку было проведено в работе [Л. 23]. Было установлено, что при наличии в камере катода высокого давления паров бария преобладает кнудсеновский механизм диффузии, и наоборот, при малом давлении — миграционный механизм.

Барий, поступивший на поверхность губки катода, мигрирует по ней и образует слой, понижающий работу выхода вольфрама, т. е. активирует поверхность губки.

Показано, что работа выхода на отдельных участках поверхности активированного L -катода резко отличается по величине [Л. 24].

Процесс распределения бария на поверхности губки можно изучать, наблюдая эмиссионное изображение поверхности катода во время его активирования. Эмиссионное изображение поверхности изменяется так же, как и в случае активирования оксидного катода: сначала появляются отдельные светящиеся точки — эмиттирующие центры, число которых и размеры с течением времени возрастают. Затем к концу активирования вся поверхность катода равномерно покрывается светящимися пятнами. Шефер и Уайт наблюдали эмиссионную

картину активированного катода, приспособив для этой цели электроннолучевую трубку [Л. 18]. На наблюдаемом ими изображении имели место искажения, однако, по их мнению, можно было при этом установить, что эмиттирует не вся поверхность катода, а отдельные ее участки, вероятно, связанные с устьями пор на поверхности катода, и что степень покрытия (т. е. число и размеры эмиттирующих центров) увеличивается с понижением температуры катода. Последнее подтверждалось тем, что ток с катода при резком понижении его температуры сначала падал, а затем, спустя некоторое время после ее стабилизации, возрастал на небольшую величину (рис. 5-8). Падение тока обусловлено температурной зависимостью термоэлектронной эмиссии, а его последующее возрастание—увеличением степени покрытия.

Изучение поверхности L-катода в эмиссионном микроскопе ЭМ-75 было проведено Д. П. Виноградовым [Л. 25]. Были исследованы катоды с впрессованной в молибденовый цилиндр вольфрамовой губкой из крупнозернистого порошка (размер частиц 10—15 мк). При увеличении в 500 раз и при разной глубине фокусировки удалось заметить наличие эмиссионных центров как на выходах пор, так и на кристаллических гранях зерен вольфрама, причем яркость первого вида центров была выше. Недостатком этой работы является то, что результаты были получены при сравнительно плохом вакууме, который удавалось получить в микроскопе (давление остаточных газов $(1 \div 2) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). В работах [Л. 26 и 27] также использовался микроскоп ЭМ-75. Однако авторы с помощью специальной приставки

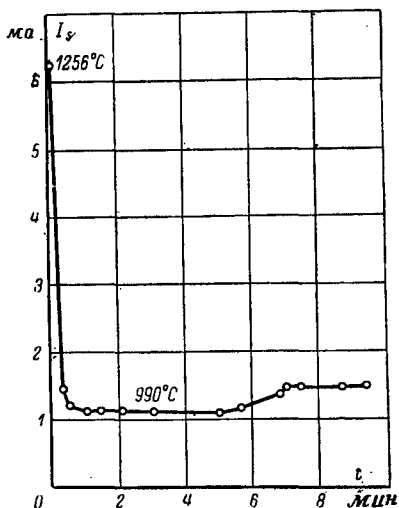


Рис. 5-8. Изменения тока эмиссии катода во времени при резком понижении его температуры.

к микроскопу смогли наблюдать наряду с термоэмиссионным также и вторично-эмиссионное изображение поверхности L -катода, соответствующее ее рельефу. При сопоставлении этих изображений удалось установить, что центры эмиссии совпадают с углублениями, т. е. выходами сквозных пор на поверхность катода (рис. 5-9). Было также установлено, что эмиссионные изображения L -катода в статическом и импульсном ре-

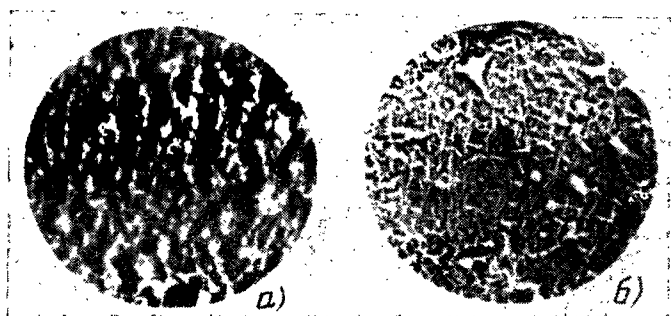


Рис. 5-9. Электронооптические изображения эмиттирующей поверхности L -катода ($165\times$).

а — вторично-эмиссионное изображение; *б* — термоэмиссионное изображение (стрелками указаны соответствующие места на обоих изображениях).

жимах совпадают [Л. 28]. В работе [Л. 29] изучалась поверхность активированного катода с помощью электронного зеркала. Наблюдения показали, что участки поверхности с низкой работой выхода совпадают с выходами на поверхность пор губки.

Путем сравнения оптических и электронных изображений поверхности катода было установлено, что они имеют пятнистую структуру, причем участки с меньшей работой выхода располагаются на границах зерен вольфрама, т. е. там, где имеются выходы пор на поверхность катода [Л. 29].

Структура эмиттирующей поверхности катода конструкции, показанной на рис. 5-5,б с губкой, имеющей пористость 28%, исследовалась с помощью эмиссионного микроскопа высокой разрешающей способности [Л. 30, 31]. Электронное изображение катода состоит из участков с различной эмиссионной активностью: пятен

с работой выхода $1,6 \text{ эв}$ и плотностью тока порядка 40 а/см^2 (режим статический, температура катода 940°C), пятен с работой выхода $1,95 \text{ эв}$ и плотностью тока $1,35 \text{ а/см}^2$ и слабо эмиттирующей поверхности (фона) с работой выхода $2,65 \text{ эв}$ и плотностью тока около $6 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$. Размер активных пятен составляет $1-3 \text{ мкм}$, расстояние между ними $5-7 \text{ мкм}$.

Как следует из приведенных работ, барьер на поверхности L -катода распределяется неравномерно, образуя скопления около выходов пор на поверхность губки. При наблюдении изменений эмиссионного изображения катода в процессе его активирования создается впечатление, что вначале барьер поступает на поверхность через крупные поры и уже затем — через более мелкие. В случае повышенного давления в камере катода (при хорошей герметизации) мелкие поры быстрее вступают в действие и катод в целом активируется быстрее.

Экспериментально установлено, что катоды с мелкими порами при прочих равных условиях активируются дольше, чем катоды с крупными порами. Этим можно объяснить то обстоятельство, что время полного активирования велико у катодов, имеющих плохую герметизацию камеры и отдельные крупные поры или щели на эмиттирующей поверхности. При этом начальный участок кривой активирования имеет обычный вид, т. е. ток растет сначала медленно, а затем быстро. После этого ток вновь увеличивается очень медленно, т. е. происходит окончательное активирование за счет мелких пор, в то время как у катодов с хорошей герметизацией и равномерной пористостью дальнейшего роста тока не наблюдается.

Активированный L -катод допускает перенос через воздух. Возможно длительное хранение активированного катода в плотно закрытом сосуде с осушенным воздухом. Повторное активирование катода протекает значительно быстрее, чем начальное (рис. 5-10).

Вопрос о природе слоя, образующегося на поверхности губки и ответственного за все свойства катода, как-то: термоэлектронная эмиссия, скорость испарения, устойчивость к отравляющему действию газов и ионной бомбардировке, — до сих пор остается открытым. Так, Шефер и Уайт считают, что на поверхности катода имеется монокристаллический слой бария на вольфраме [Л. 18].

Свое предположение они аргументируют тем, что измеренная ими работа выхода L -катода практически равна значению работы выхода системы барий-вольфрам — 1,56 эв, приведенному в работе [Л. 32], и что энергия активации испарения с катода, определенная ими, равна 2,61 эв и численно почти совпадает с энергией активации миграции бария на чистом вольфраме (2,58 эв).

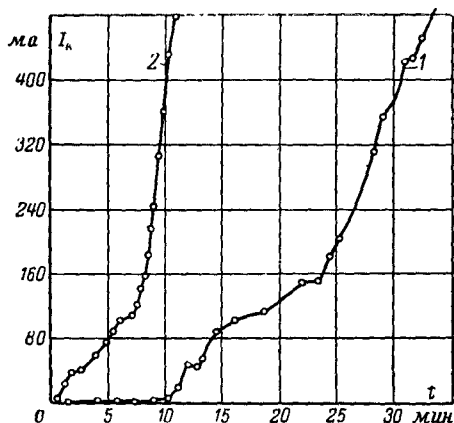


Рис. 5-10. Кривые активирования L -катада при постоянном напряжении на аноде.

1 — первоначальное активирование; 2 — повторное активирование после воздействия атмосферного воздуха.

Однако при вычислении ими энергии активации испарения была допущена ошибка и, кроме того, работа выхода системы барий-вольфрам согласно последним данным равна не 1,56 эв, а 2,0—2,1 эв [Л. 33]. Таким образом, по-видимому, на поверхности L -катада имеется не барий на вольфраме, а какая-то другая система. Дю-Пре и Риттнер высказали и обосновали [Л. 17] предположение о том, что такой системой является барий-кислород-вольфрам, т. е., что барий, продифундировавший на поверхность губки, распределяется в виде монослоя на кислороде, который всегда имеется на поверхности вольфрама, если последний не проходил перед этим специальной термообработки в высоком вакууме при температуре, превышающей 2000° С. Это предположение было

впоследствии подтверждено рядом исследователей. Так, Броди и Дженкинс [Л. 9] установили, что скорость испарения бария с *L*-катода меньше скорости испарения бария с чистого вольфрама даже при степени покрытия его, равной всего 0,5 [Л. 9, 34]. Это может быть в том случае, если на поверхности катода имеется система барий-кислород-вольфрам, которая должна удерживать барий гораздо прочнее, чем система барий-вольфрам.

До этого экспериментально было показано [Л. 35], что скорость испарения бария с вольфрама, имеющего на поверхности кислород, значительно меньше, чем с чистого вольфрама. Риттнер, Алерт и Ратледж установили [Л. 16], что в продуктах испарения *L*-катода помимо свободного бария всегда присутствует в больших количествах окись бария. Окись бария образуется, по-видимому, вследствие захвата адсорбированного на вольфраме кислорода барием в процессе его диффузии через поры губки, а также вследствие проникновения ее из камеры катода наряду с барием. Если напылять барий на вольфрамовую проволоку, обработанную в вакууме при тех же условиях, что и губка катода, т. е. при температуре около 1 000° С, то ее эмиссия близка по величине к эмиссии *L*-катода [Л. 16]. Это также подтверждает предположение о наличии кислорода в дипольном слое на поверхности катода, так как такая неочищенная проволока содержит на своей поверхности кислород. При напылении на очищенную проволоку смеси бария и окиси бария в различной пропорции эмиссия с нее достигала эмиссии *L*-катода только при содержании окиси бария около 100% [Л. 16]. Таким образом, можно считать установленным, что кислород присутствует в дипольном слое и покрытие вольфрама кислородом близко к мономатомному.

Эмиссия *L*-катода в течение всего срока службы остается постоянной вплоть до полного истощения запаса окиси бария в его камере. По мнению авторов работы [Л. 16], это свидетельствует о том, что монослой кислорода существует в течение всего срока службы. Потери кислорода при испарении восполняются его поступлением из пор губки вместе с барием.

Существуют и другие представления о строении эмиттирующей поверхности *L*-катода. Так, можно предположить, что на поверхности активированного *L*-катода

существует пленка окиси бария, активированной барием. Это косвенно подтверждается тем обстоятельством, что после пребывания на воздухе активированного катода он вновь и гораздо быстрее может быть активирован, хотя весь барий при экспозиции на воздухе был окислен до окиси бария.

Можно предположить, что во время активирования, по крайней мере около выходов пор на поверхность губки, на ней образуется относительно толстый слой окиси бария, активированной барием. При повторном активировании происходит лишь пополнение этого слоя атомами свободного бария.

В работе Булыгинского и Сибир [Л. 36] приводятся экспериментальные факты, подтверждающие наличие на поверхности *L*-катода довольно толстого слоя полупроводника.

По мнению Моргулиса [Л. 20], возможно, что эмиссия *L*-катода связана с присутствием на его поверхности продуктов реакции окиси бария с вольфрамом.

В. Процессы, связанные с электронной бомбардировкой анодов в приборах. Разумеется, процесс активирования катодов в диоде или приборе не сводится только в доставке активатора — бария или окиси бария к эмиттирующей поверхности и распределению его там в виде мономолекулярной пленки или слоя определенной толщины. Обычно при активировании на анод подается положительное напряжение порядка сотен или тысяч вольт. Ввиду этого с момента возникновения заметного тока эмиссии катода начинается воздействие на него газов, выделяющихся из анода в результате его нагревания и разложения под воздействием электронной бомбардировки отложившейся на нем (вследствие испарения с катода бария, окиси бария и окислов вольфрама) пленки. В составе пленки на поверхности анода содержатся, вероятно, также продукты взаимодействия материала анода с двуокисью углерода, барием и окислами, выделяющимися с катода.

Длительность активирования зависит от степени чистоты поверхности анода и его температуры. Источниками загрязнений поверхности анода могут быть также окислы, образующиеся на ней в результате неправильного хранения очищенных деталей (например, во влажной атмосфере), а также при воздействии паров воды и

кислорода во время герметизации ламп. В связи с этим следует производить заварку приборов при непрерывном продувании форми газа (с содержанием водорода 4—6% по объему). В случае, когда применяются катоды, предварительно не обезгаженные, т. е. с карбонатным наполнением, хорошие результаты получаются при продувке прибора во время заварки азотом, насыщенным парами этилового спирта. Применение форми газа или азота с парами спирта предохраняет от окисления во время заварки все детали прибора, включая и катод. В случае применения предварительно обезгаженных катодов, влага, которая имеется в парах спирта, отрицательно влияет на эмиссионные свойства катодов ввиду большой гигроскопичности окиси бария, содержащейся в таких катодах.

При активировании катода, вернее при обработке деталей прибора электронной бомбардировкой, необходимо придерживаться следующих правил:

1. Анодное напряжение и ток катода должны превышать рабочие анодное напряжение и ток катода прибора на 10—15%.

2. Обработка должна продолжаться до тех пор, пока ток катода не стабилизируется. Это определяется следующим образом: анодное напряжение выключается на несколько минут для охлаждения прибора и затем включается снова. Если при этом ток катода будет больше, чем перед выключением, то это означает, что обработка еще не закончена и катод отравляется газами, выделяющимися с анода. Если ток после включения меньше тока до выключения, то это означает, что имеет место самопроизвольный рост тока катода и следует усилить охлаждение анода. Рост тока катода может вызываться тем, что при разогреве анода с него начинает испаряться барий, отложившийся на нем вследствие испарения с катода. Испаряющийся барий, попадая на участки поверхности катода с малой активностью, активирует их. В результате ток катода возрастает. Дальнейший рост тока может быть вызван компенсацией пространственного заряда ионами бария, возникающими в промежутке катод — анод. Самопроизвольный рост тока может закончиться возникновением газового разряда и выходом прибора из строя. Рост тока не наблюдается, если поверхность анода непрерывно очищается от бария

или при отсутствии нагрева анода. Это имеет место в том случае, если анод имеет температуру ниже 200 или выше 800° С.

Лампу можно считать обработанной, если ток катода после выключения и вторичного включения анодного напряжения равен току катода до выключения или меньше его. В случае, когда прибор полностью обработан, дальнейшее небольшое повышение анодного напряжения должно сопровождаться соответствующим законом степени трех вторых ростом тока катода. (Проверка должна проводиться при рабочем напряжении накала катода.) В начале обработки напряжение накала обычно повышается на 15—20%, а к концу ее оно должно быть понижено до номинального значения.

Следует отметить, что изменение тока катода не будет точно следовать за изменениями напряжения на аноде согласно закону степени трех вторых, хотя катод и работает в режиме пространственного заряда. Это объясняется двумя причинами:

1) изменением расстояния катод — анод (катод — сетка) вследствие изменения их температуры и теплового расширения. Особенно это заметно на сетках клистронов, имеющих сферическую форму;

2) изменением температуры катода вследствие изменения его тока, т. е. потока «испаряющихся» электронов, уносящих с собой часть тепла, выделяемого подогревателем. При повышении плотности отбираемого с катода тока на несколько ампер на 1 см² температура катода может упасть на несколько десятков градусов. Для того чтобы катод продолжал работать в режиме ограничения тока пространственным зарядом, может потребоваться повышение напряжения накала.

После окончания активирования следует прогреть прибор при температуре 450—600° С с целью удаления бария, напылившегося на его внутренние детали. Для предупреждения окисления бария необходимо поддерживать в приборе во время его прогрева высокий вакуум.

Для стабилизации тока катод в приборе после отпайки подвергается тренировке в течение 20—50 ч при рабочих напряжениях накала и анода. Длительность тренировки должна быть тем больше, чем выше плотность тока катода и больше удельная тепловая нагрузка электродов прибора.

5-4. СВОЙСТВА КАТОДОВ

А. Эмиссионные свойства. Величина работы выхода L -катодов с различным наполнением, определенная по методу прямой Ричардсона, лежит в пределах 1,48—1,70 эв [Л. 6, 10, 12, 16, 18]. Значения постоянной A , определенные этим же способом [Л. 7, 10, 12], составляют величину порядка нескольких единиц. Работа выхода, определенная из уравнения Ричардсона, по значениям экстраполированного до нулевого поля тока насыщения (принимая $A=120,4 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$) описывается уравнением [Л. 17]:

$$\varphi = (1,68 + 3,24 \cdot 10^{-4} T), \text{ эв.} \quad (5-8)$$

Работа выхода, определенная методом измерения контактной разности потенциалов, составляет 1,96—2,09 эв [Л. 37].

По данным авторов [Л. 16], наклон прямых Шоттки для L -катада больше теоретического, что зависит в ос-

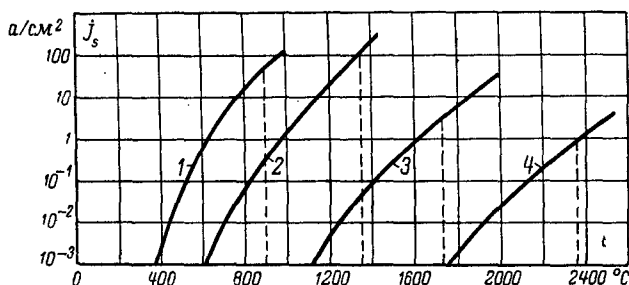


Рис. 5-11. Зависимость тока эмиссии от температуры для катодов разных типов.

1 — оксидный катод; 2 — L -катод; 3 — оксидно-ториевый катод; 4 — вольфрамовый катод.

новном от значительной шероховатости его эмиттирующей поверхности.

Термоэлектронные свойства катодов различных типов можно наглядно проиллюстрировать температурной зависимостью предельных значений плотности тока эмиссии, который можно с них снять. На рис. 5-11 приведены кривые такой зависимости [Л. 1], из которых видно, что по предельно допустимой плотности тока

L-катод превосходит все применявшиеся до его изобретения типы катодов.

Поскольку условия работы катодов в различных приборах неодинаковы, необходимо контролировать эмиссионные свойства некоторого количества образцов (4—5%) от каждой изготовленной партии катодов в стандартных условиях. Контроль производится в диодах с медными охлаждаемыми проточной водой анодами.

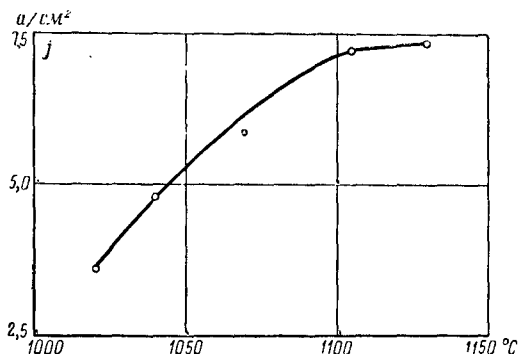


Рис. 5-12. «Накальная» характеристика *L*-катада в диоде (конструкция катада приведена на рис. 5,а).

Между катодом и анодом в диодах устанавливается всегда одно и то же расстояние. Температура катодов контролируется оптическим микропирометром, а вакуум — с помощью припаянной к диоду манометрической лампы. Качество испытуемых катодов оценивается по скорости их активирования и по виду накальной характеристики (рис. 5-12), т. е. зависимости тока катода от его температуры при постоянном анодном напряжении. Время активирования *L*-катада при отборе в статическом режиме тока плотностью 3—5 а/см² составляет обычно от 20—60 мин до нескольких часов в зависимости от размеров катада, степени загрязненности анода, скорости откачки и т. п.

При сохранении постоянной температуры анода ток эмиссии с *L*-катада в импульсном и статическом режимах одинаков. Это понятно, поскольку на поверхности этого катада нет слоя с заметным поперечным сопротивлением, как у оксидного катада. По эффективности

(экономичности) L -катод стоит между металлическими катодами и оксидным катодом (рис. 5-13).

Спектральный коэффициент термического излучения поверхности L -катада (при длине волны $\lambda=0,065$ мкм) изменяется в зависимости от пористости и шероховатости губки от 0,5 до 0,7.

Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии δ активированного L -катада равен 1,4—1,6

[Л. 38] при энергии первичных электронов $U_p=800$ в. Величина δ несколько увеличивается с уменьшением пористости губки [Л. 38].

Б. Устойчивость к отравляющему действию газов. Процесс отравления L -катада кислородом протекает довольно быстро. Так, по данным авторов [Л. 39], резкое падение эмиссии при рабочей температуре (1150—1200°С) начинается при давлении кислорода 1—2·10⁻⁵ мм рт. ст. Авторы [Л. 39] не приводят методики

исследования, применявшейся ими при изучении отравления, и их данные по давлению кислорода, приводящему к резкому падению эмиссии катада, представляются сильно завышенными. Более поздние исследования [Л. 40, 41] показали, что в случае непрерывного потока кислорода, проходящего через прибор, уже при давлении его 5—8·10⁻⁷ мм рт. ст. наступает резкое падение эмиссии L -катада. Однако после удаления кислорода (до парциального давления ниже 1·10⁻⁷ мм рт. ст.) катод довольно быстро восстанавливает свою первоначальную эмиссию.

На рис. 5-14 приведена типичная зависимость эмиссии L -катада от времени в процессе отравления его кислородом и реактивации (восстановления эмиссии).

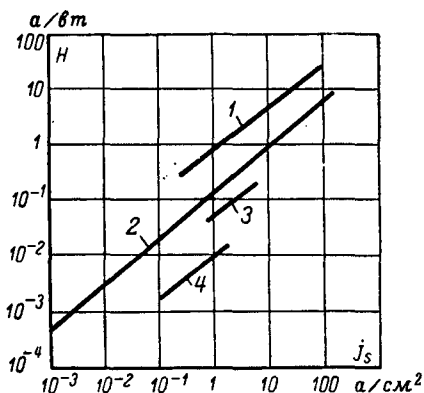


Рис. 5-13. Зависимость эффективности (расчетной) от тока эмиссии для катодов разных типов.

H — эффективность, $a/\text{вт}$; 1 — оксидный катод; 2 — L -катод; 3 — оксидно-ториевый катод; 4 — вольфрамовый катод.

Устойчивость катода к отравлению тем выше, чем больше пористость его губки.

При повышении температуры катода его устойчивость к отравлению также повышается. На рис. 5-15 приведена зависимость изменения эмиссии катода от времени воздействия кислорода (при одном и том же его давлении) при различных значениях температуры.

Остальные газы, присутствующие обычно в значительных количествах в приборах с L -катодом [Л. 42], оказывают незначительное воздействие на его эмиссию. По данным авторов [Л. 40], азот начинает оказывать некоторое воздействие (в сторону понижения эмиссии) на L -катод при давлении около $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и температуре катода менее 1100°C . Авторы считают, что отравление катода в данном случае вызывается, возможно, не самим азотом, а содержащимся в нем кислородом. По данным этих же авторов, влияние водорода на эмиссию L -катода при температуре около 850°C и давлениях ниже $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. не проявлялось.

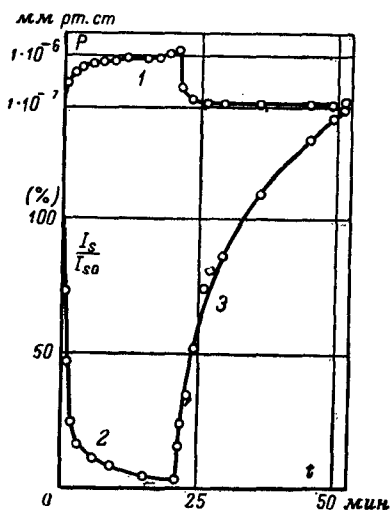


Рис. 5-14. Зависимость степени отравления кислородом L -катода и его реактивирования от времени. p — давление кислорода, мм рт. ст.; I_s — ток эмиссии катода; I_{s0} — начальное значение (до отравления) тока эмиссии катода; 1 — давление кислорода; 2 — отравление катода; 3 — реактивация катода.

В. Устойчивость к ионной бомбардировке. Ионная бомбардировка оказывает на L -катод дезактивирующее действие [Л. 43]. Особенно это заметно в приборах с магнитной фокусировкой. При недостаточно хорошем вакууме бомбардировка может быть настолько интенсивной, что приводит к разрушению поверхности катода (рис. 5-16). В центре катода видно пятно, образовавшееся вследствие ионной бомбардировки. Количественно

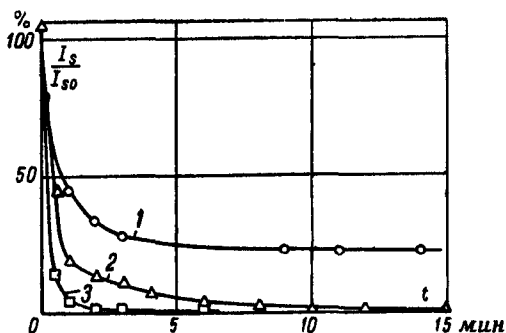


Рис. 5-15. Зависимость степени отравления L -катода при разных температурах от времени воздействия на него кислорода.

I_s — ток эмиссии катода; I_{s0} — начальное значение тока эмиссии катода; давление кислорода $p = 2,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.; 1 — температура катода 1050°C ; 2 — температура катода 1010°C ; 3 — температура катода 950°C .

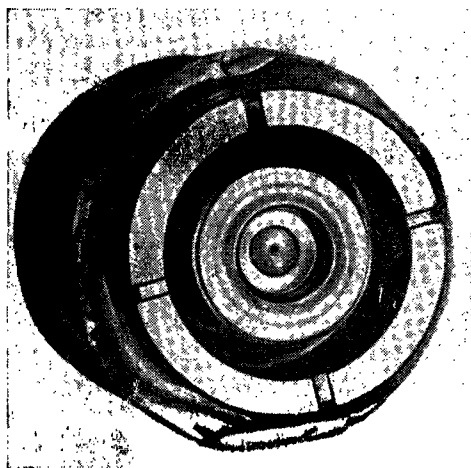


Рис. 5-16. «Ионное пятно» на поверхности L -катода.

явление изучалось в [Л. 39, 44]. Исследовалось влияние на эмиссию катода бомбардировки его поверхности ионами ртути [Л. 39] и аргона [Л. 21]. Установлено, что эмиссионная способность катода в недокальном режиме

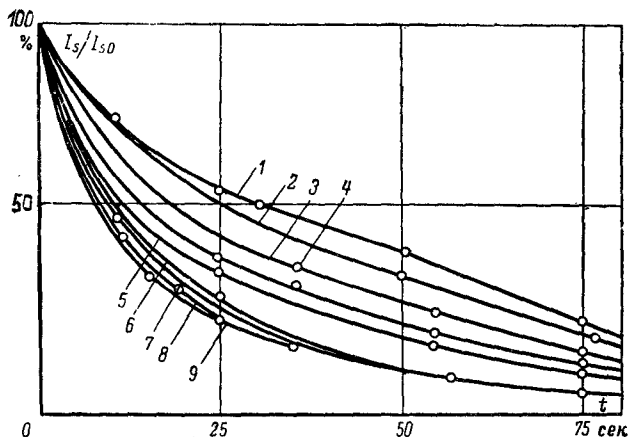


Рис. 5-17. Зависимость тока эмиссии L -катода от времени ионной бомбардировки его поверхности при различных значениях энергии ионов.

I_s — ток эмиссии катода; I_{s0} — начальное значение тока эмиссии катода. Энергии ионов, эВ: 1 — 50; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 600; 6 — 900; 7 — 1 200; 8 — 1 500; 9 — 1 800.

(температура катода равна 800°K) уменьшается с течением времени и тем более резко, чем выше энергия ионов (рис. 5-17).

Коэффициент распыления пленки бария определяется выражением

$$\mu = \frac{dn}{dt} \frac{e}{I_p}, \quad (5-9)$$

где n — поверхностная концентрация атомов бария;
 I_p — плотность ионного тока.

Зависимость коэффициента распыления от энергии ионов приведена на рис. 5-18. Было также установлено, что в результате дезактивирования после бомбардировки степень неоднородности работы выхода на поверхности катода почти не меняется, а происходит лишь ее увеличение на 0,2 эВ.

В результате исследования процесса дезактивирования катода при температурах, близких к рабочей, было установлено, что скорость падения эмиссии с течением времени уменьшается. Спустя некоторое время после начала бомбардировки падение эмиссии прекращается и устанавливается равновесие между процессами активирования и дезактивирования катода. Равновесное значение эмиссии тем больше, чем выше температура ка-

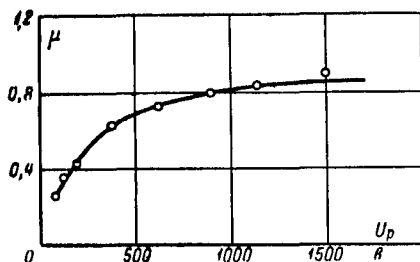


Рис. 5-18. Зависимость коэффициента распыления пленки бария от энергии ионов.

μ — коэффициент распыления; U_p — энергия ионов, в.

тода. По мере повышения температуры катода влияние ионной бомбардировки на его эмиссию уменьшается (рис. 5-19).

Увеличение энергии ионов до 400 эв приводит к резкому уменьшению равновесного значения эмиссии катода. При дальнейшем увеличении энергии до 1400 эв эмиссия почти не изменяется.

Зависимость равновесного значения эмиссии от плотности ионного тока приведена на рис. 5-20 и может быть выражена уравнением

$$\lg \frac{I_s^*}{I_{s0}} = -1,2 \cdot 10^5 I_p, \quad (5-10)$$

где I_{s0} — начальное значение эмиссии;

I_s^* — равновесное значение эмиссии;

I_p — ионный ток.

Ионный ток определяется по давлению газа p (мм рт. ст.) и электронному току I_s^* , отбираемому с катода:

$$I_p = \alpha I_s^* p. \quad (5-11)$$

Коэффициент пропорциональности α находят путем расчета или экспериментально.

На основании приведенных уравнений можно учесть степень дезактивирования катода с помощью выражения

$$\lg \frac{I_s^*}{I_{s0}} = -1,2 \cdot 10^5 \alpha I_s^* p. \quad (5-12)$$

Г. Скорость испарения бария и окиси бария и долговечность. Скорость испарения бария и окиси бария зависит от температуры катода, свойств губки (размеров и количества пор, ее толщины) и от вида активного со-

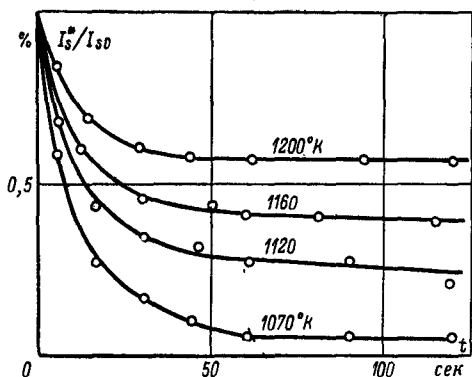


Рис. 5-19. Зависимость тока эмиссии L -катода от времени его бомбардировки ионами с энергией 1370 в при разных температурах катода. Плотность ионного тока $j = 2,3 \cdot 10^{-6}$ а/см².

I_s — ток эмиссии катода; I_{s0} — начальное значение тока эмиссии катода.

става, заполняющего камеру катода [Л. 6, 9, 16]. Очень большое влияние на общую скорость испарения оказывает наличие в губке единичных крупных пор [Л. 2]. С целью устранения влияния отдельных неоднородностей в губке было предложено ставить под основной губкой катода вторую добавочную губку, что дало положительный результат [Л. 2]. При экспериментальном определении скорости испарения большинство исследователей [Л. 9, 16, 45] пользовалось методом Беккера [Л. 46]. Сущность этого метода сводится к измерению через определенные промежутки времени термоэлектронной

эмиссии с предварительно очищенной (прогревом при температуре 2 200—2 300° С) вольфрамовой проволоки (нагретой до температуры, при которой можно пренебречь миграцией бария, т. е. 600—650° С), на которую напыляются продукты испарения катода. При достижении максимального значения эмиссии считается, что на поверхности проволоки образовался монослой бария.

Вместо эмиссии можно измерять контактную разность потенциалов между катодом и анодом, на который напыляются продукты испарения с катода [Л. 3].

Кривые зависимости эмиссии или контактной разности потенциалов от времени имеют характерный вид (рис. 5-21) с максимумом, соответствующим напылению монослоя. Однако, по данным [Л. 47], при вакууме порядка 10^{-9} мм рт. ст. максимум на кривых не наблюдается и это затрудняет отсчет времени напыления монослоя. Величина, обратная времени, за которое происходит напыление монослоя, является мерой скорости испарения бария. Зная вес монослоя бария ($3,5 \cdot 10^{-8}$ г/см²) [Л. 9] и взаимное расположение катода и проволоки, на которую напыляется барий, можно рассчитать скорость испарения бария с катода. При соответствующих усовершенствованиях этим методом воз-

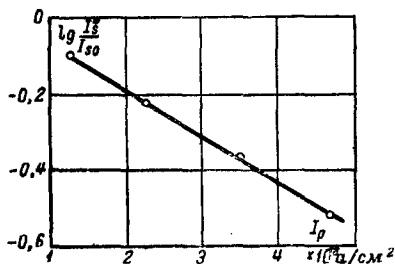


Рис. 5-20. Зависимость тока эмиссии L -катода от плотности ионного тока. I_0 — равновесное значение тока эмиссии катода; I_{s0} — начальное значение тока эмиссии катода; I_p — плотность ионного тока, а/см².

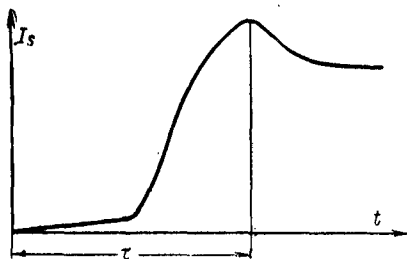


Рис. 5-21. Зависимость эмиссии с вольфрамовой проволоки, на которую напыляются продукты испарения с катода, от времени.

I_s — ток эмиссии; τ — время напыления одного монослоя.

можно определение в отдельности количеств бария и окиси бария в продуктах испарения с катода [Л. 48]. В любом случае при использовании метода Беккера вначале необходима калибровка, т. е. проверка полученных результатов с помощью какого-либо другого

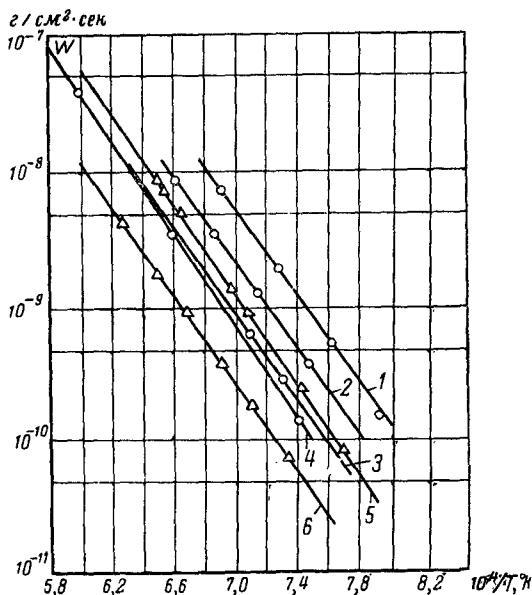


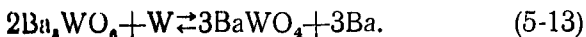
Рис. 5-22. Зависимость скорости испарения бария с L -катодов с губками разной пористости и толщины от температуры.

№ прямой	Пористость губки, %	Толщина губки, мм	Ссылка
1	45	0,5	[Л. 9]
2	45	1,0	[Л. 9]
3	25	0,5	[Л. 9]
4	—	—	[Л. 45]
5	27	0,5	[Л. 6]
6	17	0,5	[Л. 6]

метода, дающего возможность определять абсолютные значения количества испаряющихся бария и окиси бария. Для определения абсолютного значения количества бария применяется метод Берденниковой [Л. 49], суммарное количество бария и окиси бария определяется методами химического анализа.

Зависимость логарифма скорости испарения от величины обратной температуры изображается прямой линией, угловой коэффициент которой определяет энергию активации. На рис. 5-22 приведены данные разных авторов по скорости испарения с *L*-катодов, имеющих губки с различной пористостью и толщиной. В продуктах испарения, кроме бария, имеется также и значительное количество (от 42 до 57%) окиси бария, содержание которой увеличивается при снижении пористости губки катода [Л. 16]. Данные рис. 5-22 относятся к суммарному количеству испаряющихся продуктов бария и окиси бария.

Скорость испарения с *L*-катода в течение всего срока службы не изменяется [Л. 16]. Ввиду этого представляется возможным рассчитать приблизительно долговечность *L*-катода, зная величину запаса активного вещества в камере, его температуру, площадь губки и ее пористость. По мнению авторов [Л. 16], окончание срока службы катода совпадает с исчерпанием запаса окиси бария в камере и началом реакции между образовавшимся вольфрамом и вольфрамом:



Эта реакция сопровождается образованием вещества, подавляющего термоэлектронную эмиссию катода.

Однако зачастую прибор выходит из строя еще до того, как катод потерял эмиссию. Это обусловлено тем, что барий, испаряющийся с катода, нарушает работу прибора, конденсируясь на его электродах и оболочке. В таких случаях необходимо снизить скорость испарения с катода. Это достигается уменьшением пористости губки, уменьшением диаметра сквозных пор в ней путем подбора размеров частиц порошка, из которого она изготовляется. Частичная замена вольфрама в губке катода на другие, химически менее активные металлы (молибден, рений) также снижает скорость испарения. Снизить скорость испарения с *L*-катода возможно также заменой карбоната бария другим активным веществом (алюминат бария-кальция, вольфрамат бария-кальция), выделяющим при нагревании окись бария. Это приводит к снижению скорости образования бария в камере катода, а следовательно, и к снижению скорости его испарения с катода. С этой же целью можно закладывать в камеру катода таблетку из пористого вольфрама,

пропитанную алюминатом бария-кальция, или таблетку, спрессованную из смеси порошков вольфрама, вольфрамата бария-кальция и алюминия. Однако следует иметь в виду, что снижение скорости испарения бария с катода в какой-то мере уменьшает его устойчивость к отравляющему действию паров воды, кислорода, двуокиси углерода и других газов и к ионной бомбардировке.

5-5. ПРИМЕНЕНИЕ КАТОДОВ В ПРИБОРАХ

L-катод нашел достаточно широкое применение в некоторых типах электровакуумных приборов СВЧ диапазона. Применение *L*-катода в магнетроне представляется малоперспективным. Более пригоден для работы в магнетроне пропитанный алюминатный катод, имеющий высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии и более простой в изготовлении. *L*-катод, несмотря на более сложную технологию изготовления, может конкурировать с прессованными и пропитанными металлопористыми катодами там, где требуется очень малая скорость испарения (например, при применении в СВЧ триодах и отражательных клистродах с очень малыми межэлектродными расстояниями) и большая устойчивость к воздействию кислорода и паров воды в процессе сборки приборов. Это объясняется тем, что *L*-катод может быть изготовлен с губкой, имеющей поры сколь угодно малого диаметра (тогда как возможность уменьшения размеров пор у прессованных и пропитанных катодов ограничена технологией их изготовления), а в качестве активного вещества в нем применяется такое высокостабильное соединение, как карбонат бария-стронция.

L-катоды с вольфрамовыми колпачками используются в клистродах различных типов при плотности тока $2\text{--}5\text{ а/см}^2$ и рабочей температуре $1\,100\text{--}1\,200^\circ\text{С}$. Долговечность при этом составляет свыше 1 000 ч. Более обычным является использование *L*-катодов в клистродах при плотности тока $0,5\text{--}1,5\text{ а/см}^2$ и рабочей температуре $1\,200^\circ\text{С}$ [Л. 50, 51].

В СВЧ триодах с дисковыми впамями *L*-катоды работают при плотности тока $0,4\text{--}2\text{ а/см}^2$ с долговечностью 3 000—5 000 ч [Л. 52—54]. Имеются также сведения о применении *L*-катодов в газоразрядных приборах [Л. 2] и рентгеновских трубках [Л. 55].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lemmens H. J., Jansen M. J., a. Loosjes R., Philips Technical Review, 1950, 11, 341.
2. Кяц Г., Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы.
3. Зингерман Я. П., Морозовский В. А., Радиотехника и электроника, 1957, вып. II, 12, 1536.
4. Кяц Г., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1958, вып. I, стр. 248.
5. Hashimoto T., Proc. IEE, 1958, 105, pt B, suppl. № 11, p. 622.
6. Ритледж В. К., Риттнер Е. С., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 303.
7. Katz H., Rau K. L., Frequenz, 1951, 5, 192.
8. Губер, Шарль, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 272.
9. Броди И., Дженкинс Р. О., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 345.
10. Rockaby H. P., Steward E. C., J. Appl. Phys., 1951, 22, 3, 358.
11. Hughes R. C., Coppola P. P., Evans H. T., J. Appl. Phys., 1952, 23, 6, 635.
12. Rittner E. S., Ahlert R. H., Phys. Rev., 1952, 85, 320.
13. Katz H., Vorträge der Internationalen Tagung in München, 1950, 580.
14. Lander J. J., J. Amer. Chemical Soc., 1951, 73, 5893.
15. Cayless M. A., Watts B. K., Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, 351.
16. Риттнер Е. С., Алерт Р. Г., Ратледж В. К., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 284.
17. Du-Pre F. K., Rittner E. S., Phys. Rev., 1951, 82, 573.
18. Shaefer D. L., White J. E., J. Appl. Phys., 1952, 23, 660.
19. Зингерман Я. П., Морозовский В. А., Радиотехника и электроника, III, 8, 1017.
20. Моргулис Н. Д., ЖТФ, 1956, 26, 3, 536.
21. Дыкман И. М., Радиотехника и электроника, 1957, 12, стр. 1626.
22. Моргулис Н. Д., Радиотехника и электроника, 1957, 2, 12, 1471.
23. Птушинский Ю. Г., Чуйков Б. А., Радиотехника и электроника, 1957, II, 12, 1530.
24. Зингерман Я. П., Труды института физики АН УССР, 1956, вып. 6, 24.
25. Виноградов Д. П., Известия АН СССР, серия физическая, 1956, XX, № 10, 1120.
26. Спивак Г. В., Дубинина Е. М., Сбитникова И. С., Прямова И. А., Виноградов Д. П., Радиотехника и электроника, 1958, III, 8, 1077.
27. Сбитникова И. С., Дубинина Е. М., Спивак Г. В., Фетисов Д. В., Приборы и техника эксперимента, сентябрь — октябрь, 1958, 5, 78.

28. Дубинина Е. М., Спивак Г. В., Прямова И. А., Известия АН СССР, 1959, XXIII, 6, 762.
29. Спивак Г. В., Прямова И. А., Лепешинская В. Н., Доклады АН СССР, 1960, 130, 4, 751.
30. Дружинин А. В., Известия Академии наук СССР, серия физическая, 1961, XXV, 6, 730.
31. Дружинин А. В., Радиотехника и электроника, 1962, VII, 9, 1547.
32. Рейманн, Термоионная эмиссия, Гостсортиздат, 1940.
33. Ведула Ю., Гаврилюк В., Украинский физический журнал, 1958, вып. III, 5, 646.
34. Броди И., Дженкинс Р. О., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, 334.
35. Venjamin M., Jenkins R., Proc. Roy. Soc., 1942, 180, 225.
36. Булыгинский Д. Г., Сибир Е. Е., ФТТ, 1959, 1, 3, 467.
37. Бенда Г., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1958, вып. I, стр. 256.
38. Броди И., Дженкинс Р. О., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 339.
39. Фугава, Адати, Сб. «Оксидный катод» под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, 333.
40. Зингерман Я. П., Солтык В. Я., Радиотехника и электроника, 1957, 2, 12, 1512—1518.
41. Попов Б. Н., Гугнин А. А., Радиотехника и электроника, 1958, III, 8, 1024—1030.
42. Птушинский Ю. Г., Чуйков Б. А., Радиотехника и электроника, 1957, II, 12, 1497.
43. Brodie I., Proc. Phys. Soc., 1955, 68, 1146.
44. Птушинский Ю. Г., Радиотехника и электроника, 1957, II, № 12, 1502.
45. Espersen G. A., Proc. IRE, 1952, 40, 284.
46. Becker J. A., Phys. Rev., 1929, 34, № 10, 1326.
47. Дюбуа Б. Ч., Попов Б. Н., Радиотехника и электроника, 1960, вып. V, 8, 1233.
48. Ратледж В. К., Милч А. и Риттнер Е. С., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1961, вып. III, стр. 398.
49. Берденикова Т. П., Техника завода «Светлана», серия III, 1932, вып. II, № 6.
50. Cockroft H. S., Pickin J. R., J. Electronics, 1956, 1, 359.
51. van Iperen B. B., Philips Techn. Rundschau, 1959/1960, № 8/9, 217.
52. Dicmer G., Rodenhuis K., Wijnhaarden J. G., Philips Techn. Rundschau, 18, 1956/1957, № 11, 313.
53. Schwab W. W., Wijnhaarden, Philips Techn. Rundschau, 1958/59, 20, № 9, 249.
54. Greendijk H., Proc. of IEE, 1958, v. 105, pt B, suppl. № 10, 577.
55. Вёнема, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 327.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

МЕТАЛЛОПОРИСТЫЕ ПРЕССОВАННЫЕ И ПРОПИТАННЫЕ ВОЛЬФРАМО-БАРИЕВЫЕ КАТОДЫ

6-1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ ПРЕССОВАННЫХ И ПРОПИТАННЫХ ВОЛЬФРАМО-БАРИЕВЫХ КАТОДАХ

Потребность в повышенной плотности тока эмиссии для электровакуумных приборов и особенно для приборов, работающих в сверхвысокочастотном диапазоне волн (клистроны, лампы обратной и бегущей волны и др.), привела к созданию новых типов вольфрамо-бариевых катодов — металлопористых пропитанных (импрегнированных) и прессованных, которые имеют некоторые существенные преимущества по сравнению с ранее разработанным *L*-катодом.

Пропитанные и прессованные катоды представляют собой пористую губку из тугоплавкого металла, поры которой заполнены активным веществом, причем у первых активным веществом пропитывается заранее изготовленная губка, а у вторых губка спекается одновременно с активным веществом.

Губка изготавливается из порошкообразных тугоплавких металлов или их смесей (сплавов); иногда в губку вводят и нетугоплавкие металлы, необходимые для активирования катода. Наиболее часто употребляют для изготовления губок тугоплавкие металлы — вольфрам, рений, молибден.

Активное вещество, заполняющее поры губки, представляет собой химическое соединение окиси бария с кислотными или амфотерными окислами некоторых элементов. При взаимодействии с металлом губки (восстанови-

телем) оно выделяет свободный барий, который и активирует катод.

Трудность применения чистой окиси бария обусловлена тем, что она слишком активно взаимодействует с металлом губки; эта активность не позволяет изготовить катод с необходимой для практических целей долговечностью. Кроме того, окись бария неустойчива на воздухе. Входя в состав активных веществ (алюминатов, вольфраматов бария и т. д.), она освобождается от этих нежелательных свойств.

Пропитанные и прессованные металлопористые катоды были предложены и исследованы в 1954—1957 гг. Леви, Броди, Губером и др. [Л. 1, 2, 3, 6]. Технология изготовления и некоторые свойства металлопористых катодов, разработанных в 1956—1961 гг. в Советском Союзе, описаны в статьях [Л. 4, 5].

Выбор размера и формы катода обуславливается требованиями к параметрам прибора.

По форме различают торцевые, прямоугольные и цилиндрические катоды. Эмиттирующая поверхность их может быть плоской, сферической, цилиндрической и иметь размеры от долей квадратного миллиметра до нескольких десятков. На рис. 6-1 показаны конструкции различных типов прессованных и пропитанных катодов.

По составу активного вещества различают алюминатные, вольфраматные, алюмосиликатные и другие катоды. По способу изготовления — прессованные, пропитанные, прессованно-пропитанные.

Корпуса катодов в большинстве случаев изготавливаются из листового молибдена штамповкой, обжатием на вращающейся оправке или вытягиваются из молибденового прутка. Толщина стенок корпуса обычно берется равной 0,1—0,2 мм. Применение молибдена обусловлено его незначительной скоростью испарения при рабочей температуре катода и тем, что его коэффициент расширения близок к коэффициенту расширения губки, что обеспечивает их прочное соединение.

Крепление прессованных и пропитанных катодов производится главным образом с помощью тантала. Применение тантала обусловлено его незначительной скоростью испарения и сравнительно небольшой теплопроводностью. Кроме того, тантал можно приваривать к другим материалам электроконтактной сваркой.

Обычно применяются следующие типы креплений: танталовая фольга толщиной от 0,01 до 0,15 мм, свернутая в трубку по диаметру катода или в форме конуса, бесшовные танталовые или молибденовые цилиндры с толщиной стенки 0,05—0,15 мм с рядом отверстий,

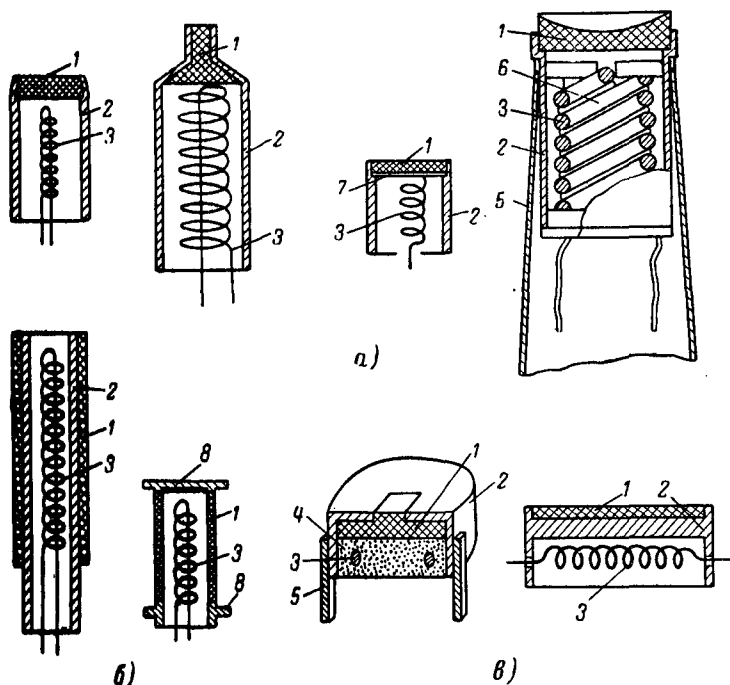


Рис. 6-1. Конструкции прессованных и пропитанных катодов с плоской и сферической эмиттирующей поверхностью.

а — торцевые катоды с плоской и сферической поверхностью; **б** — цилиндрические катоды; **в** — катоды с прямоугольной поверхностью; **1** — эмиттирующая губка; **2** — корпус; **3** — подогреватель; **4** — наполнитель для подогревателя; **5** — крепление катода; **6** — алундовый стержень-фиксатор; **7** — молибденовая шайба; **8** — держатели.

уменьшающих теплоотвод, ленточки толщиной 0,05—0,1 мм и др.

В качестве изоляторов для крепления катодов применяются керамические детали различной формы.

Вследствие более высокой рабочей температуры металлопористых катодов по сравнению с оксидными подогревателями их работают при большей нагрузке, что сокра-

щает их долговечность. Поэтому при выборе¹ креплений металлопористых катодов значительное внимание уделяется тому, чтобы они обладали минимальным теплоотводом (небольшой коэффициент теплопроводности, минимально допустимая толщина стенок и т. д.).

Прессованные и пропитанные катоды предназначены главным образом для получения электронных пучков большой плотности в статическом режиме, что особенно важно для электровакуумных приборов, работающих в сверхвысокочастотном диапазоне волн.

Кроме повышенной эмиссионной способности, к этим катодам предъявляются следующие требования.

1. Равномерность распределения эмиссии по эмиттирующей поверхности.

2. Незначительное выделение газов при обработке в лампе.

3. Умеренная скорость испарения бария.

4. Достаточная долговечность.

5. Гладкая эмиттирующая поверхность.

6. Устойчивость к отравлению и ионной бомбардировке.

7. Хорошая механическая прочность.

8. Не слишком высокая рабочая температура.

Кроме того, для катодов, работающих в магнетронах, важен коэффициент вторичной эмиссии.

Как и для других типов термоэлектронных катодов, одновременное выполнение перечисленных требований не всегда осуществимо. Поэтому при оценке требований, предъявляемых к катоду, в ряде случаев приходится прибегать к компромиссному решению в зависимости от конкретных условий.

6-2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДОВ

Исходные материалы. Для изготовления губки исходным материалом служат порошки вольфрама и молибдена марки ВЧ и МЧ и порошки рения с соответствующим размером зерна.

В табл. 6-1 приведен зерновой состав порошка вольфрама и рения, а в табл. 6-2 — содержание примесей в них.

Наиболее широкое распространение для изготовления губок катодов получил порошок вольфрама марки

Таблица 6-1

Зерновой состав порошка вольфрама и рения

Наименование	Размер зерен, мкм							Насыпной вес, г/см ³
	0—1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—7	7—10	
Вольфрам ВЧДК	38,5	23,0	16,0	12,5	7,5	1,8	0,7	3,07
Рений	36,1	62,0	1,9	—	—	—	—	1,55

ВЧ, основная масса зерен которого имеет размер 0,5—2 мкм. Влияние содержащихся в вольфраме примесей на свойства катода пока недостаточно изучено. Известно, что присутствие фосфора, хлора, марганца, железа

Таблица 6-2

Содержание примесей в порошках вольфрама и рения

Наименование	Содержание примесей, %							
	Tl	Ca	Ni	Al	Bi	Pb	Sn	Mg
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Вольфрам ВЧДК	0,005	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Рений	—	0,0004	0,011	0,002	—	—	—	0,0017

Продолжение табл. 6-2

Наименование	Содержание примесей, %							
	Fe	Si	As	P	Cu	Mo	K	Na
I	10	11	12	13	14	15	16	17
Вольфрам ВЧДК	0,002	0,002	0,005	0,006	0,002	0,003	—	—
Рений	0,0005	—	—	—	0,0008	0,01	—	—

и кислорода отрицательно влияет на эмиссионные свойства катода. Размер зерен порошка оказывает влияние на скорость испарения бария с катодов и на их эмиссионную способность. В зависимости от требований,

предъявляемых к катоду, применяются порошки с различными размерами зерен.

Форма зерен тугоплавких металлов небезразлична для свойств прессованных и пропитанных катодов. Применение зерен, близких по форме к шарообразным и незначительно отличающихся между собой по размеру, позволило бы получить губку с равномерной пористостью; такая губка должна обладать меньшей скоростью испарения и большей однородностью эмиссии по ее поверхности. Однако такие порошки пока не изготавлиются.

Для изготовления активных веществ (алюминатов, вольфраматов, алюмосиликатов и др.) применяются вещества марки ХЧ и ЧДА: карбонаты бария и кальция, гидроксид алюминия, оксид алюминия, трехоксид вольфрама и оксид кремния. Зерновой состав этих веществ колеблется в широких пределах. Однако после перемешивания, применяемого при изготовлении активных веществ, средний размер зерен не превышает обычно нескольких микрон.

В качестве восстановителя в прессованных вольфраматных катодах применяется металлический алюминий марки АВ000. Порошок алюминия изготавливается из металла с содержанием чистого алюминия 99,99%. Зерна имеют форму чешуек или шариков.

При изготовлении катодов, кроме перечисленных материалов, применяется бескислородная медь марки МБ, парафин марки А (высокоочищенный), азотная кислота марки ХЧ.

Активные вещества и их некоторые свойства. Природа активного вещества влияет на такие важные свойства прессованных и пропитанных катодов, как скорость испарения бария, эмиссионная способность и устойчивость к отравлению остаточными газами.

Активное вещество должно обладать следующими основными свойствами:

а) способностью выделять необходимое количество активатора (бария) при взаимодействии с восстановителем;

б) незначительным выделением газов при обработке катода;

в) достаточной устойчивостью на воздухе;

г) заданной температурой плавления.

При уменьшении содержания бария в активном веществе выделение его может оказаться недостаточным для активирования катода, несмотря на значительную активность восстановителя. Так, например, при содержании в алюминате бария менее полутора молей окиси бария на один моль окиси алюминия активность катода оказывается недостаточной и его эмиссионная способность значительно снижается. При содержании в алюминате более трех молей окиси бария на один моль окиси алюминия увеличивается скорость испарения бария с катода, что в ряде случаев нежелательно. Введение в алюминат бария окиси кальция увеличивает эмиссионную способность катода и одновременно уменьшает скорость испарения бария с него.

Выделение из активного вещества газов затрудняет обработку катода в лампе. Так, например, применение в прессованных катодах в качестве активного вещества карбонатов бария приводит к длительному выделению окиси углерода при обработке катода.

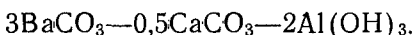
Недостаточная устойчивость активных веществ на воздухе способствует поглощению ими паров воды и двуокиси углерода. Поглощенные пары воды при последующем нагревании катода выделяются, окисляя металл губки. Вследствие выделения паров воды при нагревании может также произойти нарушение пористости губки и даже частичное ее разрушение.

Температура плавления активного вещества влияет на эффективность пропитки губки, от которой зависят свойства катода. Высокая температура плавления затрудняет процесс пропитки. Кроме того, при высокой температуре происходит интенсивное выделение бария, вследствие чего сокращается долговечность катода. Слишком низкая температура плавления активного вещества, приближающаяся к рабочей температуре катода, также нежелательна, так как в этом случае может произойти плавление активного вещества в процессе эксплуатации катода электронного прибора и интенсивное испарение бария.

В качестве активных веществ исследовались системы окислов: $\text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} + \text{TiO}_2$, $\text{BaO} + \text{ThO}_2$, $\text{BaO} + \text{WO}_3$, $\text{BaO} + \text{Sr}_2\text{O}_3$ и др. Эти активные вещества испытывались с различными восстановителями (Al, Ti, WC, Si, Th и др.) [Л. 3].

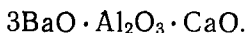
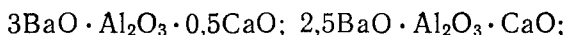
Наибольшее распространение при изготовлении пресованных и пропитанных катодов получили алюминаты и вольфраматы бария-кальция. Некоторое применение находят также алюмосиликаты бария-кальция.

Для изготовления алюмината бария-кальция [Л. 4] наиболее часто употребляемого состава берутся карбонаты бария и кальция и гидроокись алюминия в следующем соотношении:

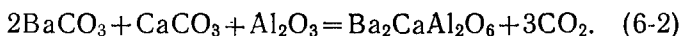
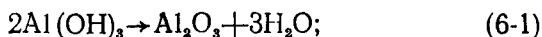


Компоненты перемешиваются в присутствии дистиллированной воды или этилового спирта в яшмовых барабанах в течение 10 ч, высушиваются, прессуются в стальных прессформах при давлении 0,3—0,5 т/см² и спекаются в водороде в течение 2 ч при 1200—1350° С. Спекание может проводиться также и на воздухе. С целью увеличения гомогенности алюмината после спекания он измельчается, перемешивается, повторно спекается и иногда плавится для увеличения его стабильности на воздухе (при изготовлении катодов применяют как плавленый, так и неплавленый алюминат). Алюминат хранится в запаянных ампулах или в банках с притертыми пробками.

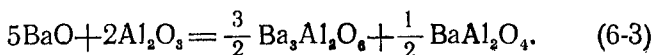
Наиболее часто употребляются алюминаты следующих составов:



Образование алюмината происходит при взаимодействии карбонатов бария и кальция с окисью алюминия, образующейся при разложении гидроокиси:



Алюминат эвтектического состава получается по уравнению



Этот алюминат можно представить в виде смеси основного алюмината и моноалюмината. Последний не является активным веществом и не участвует в образовании свободного бария, но стабилизирует основной алюминат, снижая его гигроскопичность и температуру плавления.

Трехбариевый алюминат представляет собой бесцветные кристаллы плотностью $4,4 \text{ г/см}^3$, он гигроскопичен, при воздействии паров воды гидролизуется, образуя гидроокись алюминия, переходящую постепенно в карбонат бария.

Вольфраматы бария-кальция изготавливаются способом, описанным в [Л. 4, 5]. Исходные материалы — трехокись вольфрама и карбонаты бария и кальция, взятые в стехиометрических соотношениях, перемешиваются, прессуются и спекаются в водороде или аргоне в течение 2 ч при 1250°C . По другому способу спекание проводится в два этапа: при более низкой температуре ($800\text{—}1000^\circ \text{C}$) в течение 1 ч на первом этапе спекания и при более высокой (1300°C) в течение 2 ч — на втором этапе. Такое двойное спекание позволяет изготовить вольфрамат белого цвета, лишенный примесей (окислов вольфрама), окрашивающих его в серый цвет.

При нагревании исходных компонентов в процессе спекания карбонат бария взаимодействует с трехокисью вольфрама



В присутствии карбоната кальция образуется вместо трехбариевого (основного) вольфрамата вольфрамат бария-кальция (Ba_2CaWO_6).

Вольфраматы и алюминаты обозначают либо в виде соединений окислов, либо химическими формулами солей, например $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ обозначают $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $3\text{BaO} \cdot \text{WO}_3$ — в виде соли Ba_3WO_6 . Наибольшее распространение получили вольфраматы: $3\text{BaO} \cdot \text{WO}_3$, $3\text{BaO} \cdot \text{WO}_3 \cdot 0,5 \text{ CaO}$ и $2,5 \text{ BaO} \cdot \text{WO}_3 \cdot 0,5 \text{ CaO}$.

Основной вольфрамат бария (Ba_3WO_6) представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с кубической решеткой. Плотность плавленого вольфрамата $6,4 \text{ г/см}^3$. Работа выхода $\varphi_i = 2,78 \text{ эв}$ (при $A_0 = 120,4 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$). Работа выхода вольфрамата, содержащего окись кальция ($2,5 \text{ BaO} \cdot \text{WO}_3 \cdot 0,5 \text{ CaO}$), $\varphi_i = 2,38 \text{ эв}$.

Так как описанные способы изготовления алюминатов и вольфраматов имеют существенный недостаток — загрязнение примесями при измельчении, перемешивании и т. д., то были предложены методы [Л. 10, 11], основанные на совместном осаждении веществ, образующих алюминаты и вольфраматы при последующем прокаливании осадка. Для получения алюминатов нагретые водные растворы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ смешиваются с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH .

Продукты осаждения сушат и прокаливают. В этом случае реакция образования алюмината, как было показано с помощью рентгеноструктурного анализа, протекает значительно быстрее, чем при использовании описанного выше способа, основанного на механическом перемешивании компонентов [Л. 4].

Для получения вольфрамата (Ba_2CaWO_6) берутся исходные компоненты: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В результате взаимодействия этих веществ выделяется осадок, прокаливание которого приводит к образованию вольфрамата.

Силикаты, описанные Броди и Дженкинсом [Л. 12], ортосиликаты и алюмосиликаты бария-кальция изготавливаются перемешиванием, прессованием и спеканием смеси, состоящей из карбонатов бария и кальция, двуокиси кремния и окиси алюминия; нагревание проводится в водороде или инертном газе при $1\,200\text{—}1\,350^\circ\text{C}$ в течение 1—2 ч.

Для изготовления алюмосиликата бария-кальция берут компоненты в соотношениях: $3\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{SiO}_2$. Могут применяться также смеси с другим соотношением компонентов. В литературе описано применение алюмосиликата бария состава $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO} \cdot 0,5\text{SiO}_2$ с целью снижения скорости испарения бария с катода [Л. 13]. Алюмосиликат такого состава обладает меньшей гигроскопичностью по сравнению с алюминатом.

Гигроскопичность активных веществ различна; на рис. 6-2 показано изменение веса некоторых веществ при воздействии воздуха; для сравнения приведены данные для окиси бария.

Для изготовления пропитанных катодов в качестве активного вещества вместо алюмината иногда применяется состав из исходных продуктов: карбонатов бария

и кальция и окиси или гидроокиси алюминия. Например, состав $3,5\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\text{CaCO}_3$ [Л. 14].

Взаимодействие карбонатов с окисью алюминия при нагревании приводит к образованию алюмината по уравнению (6-2). Вследствие высокой температуры, приводящей к плавлению исходных компонентов, реакция протекает в течение нескольких секунд. Применение

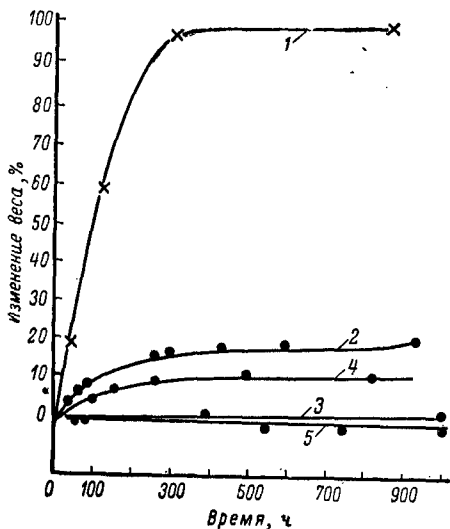
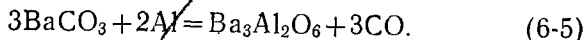


Рис. 6-2. Изменение веса активных веществ при воздействии на них воздуха.
1 — окись бария; 2 — алюминат бария-кальция; 3 — плавленый алюминат бария-кальция; 4 — вольфрамат бария-кальция; 5 — спекенный катод.

этого состава позволяет получить пропитанные катоды с такими же эмиссионными свойствами, какими обладают обычные алюминатные катоды.

Для изготовления пропитанных и прессованных катодов применяется также активный состав: $3\text{BaCO}_3 + 2\text{Al} + 0,5\text{CaCO}_3$.

В процессе пропитки вольфрамовой губки металлический алюминий взаимодействует с карбонатами, при этом образуется алюминат



Преимущество этих активных составов состоит в том, что они не гигроскопичны и не требуют для их изготовления прессования, спекания и измельчения. Кроме того, катоды, изготовленные с составом, содержащим металлический алюминий, более активны и обладают большей устойчивостью к отравлению. Это, вероятно, можно объяснить тем, что металлический алюминий не только участвует в образовании алюмината, но и действует в дальнейшем и как восстановитель.

6-3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КАТОДОВ

Для изготовления пропитанных вольфрамо-бариевых катодов применяют три основных способа: 1) способ, предложенный Леви [Л. 1]; 2) видоизмененный способ Леви [Л. 6]; 3) способ, разработанный авторами.

Первый способ состоит в следующем. Порошок вольфрама (или смесь порошков) тщательно перемешивается с парафином, прессуется гидростатическим способом в виде штабиков при давлении $1,5\text{--}2\text{ т/см}^2$. Парафин удаляется медленным нагреванием штабиков в водороде до 300°С . При дальнейшем повышении температуры до 2000°С штабики спекаются, приобретая определенную пористость. Для облегчения механической обработки штабики пропитываются медью при $1300\text{--}1600^\circ\text{С}$ в водороде. После пропитки медью вольфрам хорошо обрабатывается на токарном станке, что позволяет вытачивать из него губки нужной формы и размера. После механической обработки медь удаляется травлением в разбавленной азотной кислоте. Окончательное удаление меди достигается прокаливанием в вакууме при $1600\text{--}1900^\circ\text{С}$.

Следующая наиболее ответственная операция состоит в пропитке губки активным веществом при $1700\text{--}1800^\circ\text{С}$ в водороде. Нагрев губок осуществляется либо токами высокой частоты, либо в высокотемпературных печах. После пропитки избыток активного вещества удаляется с поверхности губки.

Губка, очищенная от избытка активного вещества, закрепляется в корпус катода. Существует несколько способов закрепления губок в корпусах: тугая посадка, завальцовка, припекание, сварка, пайка и др.

Преимущество этого способа состоит в том, что он позволяет с большой точностью изготавливать губки самых

разнообразных форм и размеров. Недостаток его — в сложности и трудоемкости технологических операций.

Второй (видоизмененный) способ изготовления губок отличается от первого тем, что для пропитки вольфрамовых штабиков вместо меди применяется активное вещество (алюминат). В этом случае исключается операция пропитки вольфрама медью, операция вытравливания и выпаривания ее в вакууме. Недостаток способа состоит в трудности механической обработки вольфрама, пропитанного алюминатом. Кроме того, обработка на токарном станке является последней операцией изготовления губки, и поэтому в случае загрязнения ее возможно ухудшение эмиссионной способности катода.

Третий способ изготовления пропитанных катодов состоит в том, что порошок тугоплавкого металла тщательно перемешивается с парафином и запрессовывается в корпус катода при давлении $5\text{--}10\text{ т/см}^2$. Введение парафина не всегда обязательно: оно необходимо лишь в тех случаях, когда не удастся получить запрессовку хорошего качества. После прессования парафин удаляется медленным нагреванием в водороде при 300°С . Внутрь корпуса или на поверхность губки помещается активное вещество, которое затем расплавляется при нагревании до $1700\text{--}1800^\circ\text{С}$. Расплавленное активное вещество впитывается при этом в поры губки. В том случае, если на поверхности губки после пропитки не обнаружен избыток расплавленного активного вещества, операция повторяется. После пропитки избыток активного вещества удаляется изнутри корпуса. Обычно пропитка ведется в очищенном водороде (точка росы не выше -40°С), но она может проводиться также в аргоне или в вакууме. Для нагревания используются установки высокой частоты или печи, позволяющие получать температуру $1800\text{--}2000^\circ\text{С}$.

Преимущество этого способа изготовления катодов заключается в его простоте: отпадает необходимость в трудоемких операциях пропитки губки медью, механической ее обработки и удаления меди. Способ пригоден для катодов торцевой формы с плоской и сферической поверхностью. Недостаток способа состоит в том, что он не позволяет изготавливать катоды большого размера (более 10 мм); у таких катодов имеет место отслаивание губки от корпуса при пропитке (усадка губки). Для

катодов **большого** размера вместо запрессовки порошка **внутри корпуса** катода прессуют таблетку (диск), спекают и пропитывают ее активным веществом. Пропитанный диск закрепляют в корпусе.

Способ изготовления прессованных катодов состоит в следующем. Порошки активного вещества (алюмината, вольфрамата) и тугоплавкого металла тщательно перемешиваются, прессуются и спекаются в восстановительной или инертной атмосфере при температуре, превышающей температуру плавления активного вещества.

Для изготовления прессованных алюминатных катодов обычно применяется смесь, состоящая из 90% вольфрама или смеси вольфрама с порошком какого-либо другого тугоплавкого металла и 10% (весовых) алюмината бария-кальция.

Для изготовления прессованных вольфраматных катодов применяется смесь, состоящая из 90% порошка вольфрама (или смеси его с порошками других тугоплавких металлов), 1% порошка алюминия и 9% вольфрамата. Применяют также смеси, в которых содержание активного вещества достигает 30% (весовых), а в качестве тугоплавкого металла применяется порошок молибдена.

Отвешенные вещества помещаются в герметически закрытый ящмовый барабан и тщательно перемешиваются в течение 10—20 ч. Готовая смесь хранится в закрытых сосудах. После длительного хранения смесь перед употреблением вновь перемешивается. При изготовлении катодов смесь засыпается внутрь корпусов и прессуется в стальных прессформах. Давление прессования составляет обычно 15—20 т/см². Корпуса с запрессованной в них вольфраматной смесью спекаются в водороде или аргоне при 1900—1950°С. Время спекания колеблется от нескольких минут до десятков секунд в зависимости от размера катода. При изготовлении прессованных алюминатных катодов спекание проводится при 1700—1850°С. Для этой цели, как и в случае пропитанных катодов, используются высокотемпературные печи или установки высокочастотного нагрева. После спекания или пропитки губки ее эмиттирующая поверхность в большинстве случаев шлифуется.

Прессованные и пропитанные катоды хранятся в герметически закрытых сосудах или в эквакуированных

ампулах. Длительное хранение катодов в таких условиях не ухудшает их свойств.

В зарубежной патентной литературе описаны различные технологические приемы изготовления металлопористых катодов, позволяющие улучшать, по мнению авторов, их свойства. Был, например, предложен способ, основанный на разложении карбонатов бария и кальция и пропитки образовавшимися окислами вольфрамовой губки с целью увеличения эмиссионной способности катодов. Проводилось также карбидирование поверхности губки и пропитка ее через слой карбида алюминатом бария (вместо алюмината бария-кальция) и т. д.

6-4. ОБЕЗГАЖИВАНИЕ И АКТИВИРОВАНИЕ КАТОДОВ В ДИОДЕ

Обычно катоды от каждой технологической партии испытываются в специальных экспериментальных диодах (рис. 6-3). Монтаж и заварка катодов в диоды проводится в условиях, исключающих окисление катода, анода и других деталей диода. Заварку проводят обычно в защитной атмосфере.

Активирование прессованных и пропитанных катодов в статическом режиме не представляет каких-либо трудностей при условии эффективного рассеивания мощности, выделяющейся на аноде.

Обезгаживание и активирование катодов проводится обычно в диодах с медными анодами, охлаждаемыми струей сжатого воздуха или водой. При испытании катодов с небольшой эмиттирующей поверхностью применяются также внутренние аноды, представляющие собой молибденовые стаканы или пластины, рассеивающие тепло излучением.

Диод прогревается на откачном посту в течение часа при 450°C , затем катод обезгаживается в течение нескольких минут при вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. и активируется при $1150-1180^{\circ}\text{C}$ в течение 30—60 мин. Вакуум при этом должен быть не хуже $1-2 \times 10^{-6}$ мм рт. ст. В процессе активирования анодное напряжение постепенно увеличивают до установленного значения, превосходящего на 10—20% номинальное рабочее напряжение, и наблюдают рост тока. Если ток при постоянном анодном напряжении остается неизменным

в течение 15—20 мин и значение его соответствует определенной (обычно максимальной) плотности тока, процесс активирования считается законченным. Окончательная проверка эмиссионной способности катода после активирования состоит в снятии зависимости тока от температуры.

При активировании прессованных и пропитанных катодов в статическом режиме иногда наблюдается так называемый самопроизвольный рост тока. Это явление обусловлено недостаточным охлаждением анода (более подробно об этом см. § 6-7).

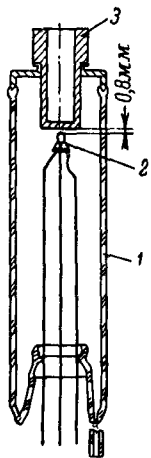


Рис. 6-3. Экспериментальный диод для испытания прессованных и пропитанных катодов.

1 — колба; 2 — катод; 3 — анод.

Иногда при повышении анодного напряжения ток не увеличивается, а уменьшается. Это явление обусловлено отравлением катода газами, выделяющимися вследствие разогрева анода. Такое падение тока устраняется улучшением охлаждения анода, повышением температуры катода или более медленным повышением анодного напряжения.

Физическая сущность процесса активирования рассмотрена ниже. Здесь упомянем лишь, что в процессе активирования в порах губки происходит химическое взаимодействие между активным веществом и восстановителем. Образующийся при этом взаимодействие свободный барий перемещается из внутренних слоев губки на ее эмиттирующую поверхность и снижает работу выхода электронов этой поверхности.

6-5. СВОЙСТВА КАТОДОВ

К наиболее важным свойствам прессованных и пропитанных катодов относятся следующие: эмиссионная способность, устойчивость к отравлению остаточными газами и скорость испарения бария, определяющая в значительной мере долговечность катодов.

Эмиссионная способность. Прессованные вольфраматные и алюминатные катоды обладают высокой эмиссионной способностью. В экспериментальных диодах торцевые катоды этого типа диаметром 0,5—5 мм позво-

ляют отбирать ток плотностью 5—10 а/см^2 в статическом режиме (об отборе тока в приборах см. § 6—7). В импульсном режиме возможен отбор тока с плотностью, равной нескольким десяткам ампер на 1 см^2 .

Работа выхода (ϕ_i) вольфраматных катодов, определенная с помощью эмиссионного микроскопа [Л. 9], для

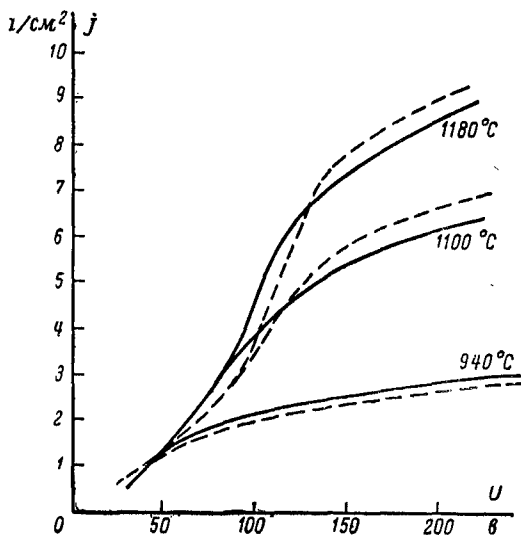


Рис. 6-4. Вольт-амперные характеристики диода с прессованными вольфраматными и алюминатными катодами, снятые в статическом режиме. Диаметр катода 3 мм, расстояние между катодом и анодом 0,8 мм, охлаждение анода — воздушное.

— — — — — вольфраматный катод; — — — — — алюминатный катод.

большей части эмиттирующей поверхности составляет 2,1—2,3 эв. Прессованные алюминатные катоды имеют работу выхода, определенную с помощью прямых Ричардсона, 1,7 эв. Постоянная A для катодов, содержащих алюминат бария-кальция, равна $2,4 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$, а для катодов с алюминатом бария — $1,8 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$ [Л. 2, 9]. Работа выхода пропитанных алюминатных катодов (ϕ_i), содержащих алюминат состава $3\text{BaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaO}$, равна 2,1—2,2 эв.

Наклон прямых Шоттки у алуминатных катодов больше теоретического в 2—2,5 раза и больше чем у *L*-катода.

На рис. 6-4 показаны вольт-амперные характеристики диодов с прессованными алуминатными и вольфраматными катодами. Как видно на рисунке, различие между ними невелико. При низкой температуре катода (900—1000°С) и отборе тока небольшой плотности (0,6—

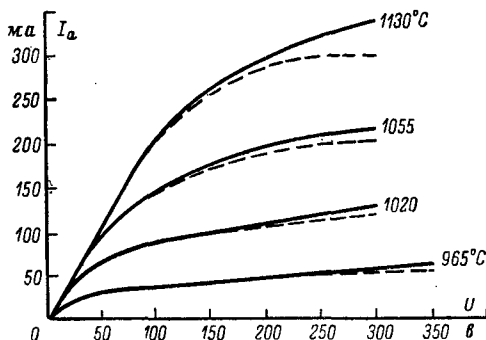


Рис. 6-5. Вольт-амперные характеристики диода с прессованным алуминатным катодом, снятые в статическом и импульсном режимах.

— — — — импульсная эмиссия; — — — — статическая эмиссия.

1,5 а/см²) различие между импульсной и статической эмиссией незначительно. В этом можно легко убедиться по кривым рис. 6-5, на котором показаны вольт-амперные характеристики, снятые в импульсном и статическом режимах. По мере увеличения температуры катода и плотности отбираемого тока различие между ними увеличивается.

На рис. 6-6 показаны вольт-амперные характеристики диода с пропитанным алуминатным катодом. При рабочей температуре катода (1150—1160°С) переход от режима пространственного заряда к режиму насыщения весьма растянут и четко выраженного насыщения не наблюдается.

Результаты, полученные при испытании диодов с пропитанными катодами малого диаметра, в которых

использован активный состав $3,5\text{BaCO}_3 + 2\text{Al} + 0,5\text{CaCO}_3$ и губка из рения (80%) и вольфрама (20%), показаны на рис. 6-7.

Эмиссионные свойства катодов существенно зависят от состава активного вещества и природы металла губки катода. Так, например, увеличение содержания окиси бария в алюминате увеличивает ток, отбираемый с катода (рис. 6-8), хотя одновременно увеличивается скорость испарения бария. Изменение соотношения тугоплавких металлов в губке не приводит к значительному изменению эмиссионных свойств катода. Однако увеличение содержания рения до 98% по весу уменьшает разброс между катодами одной партии по эмиссии. В еще большей степени улучшение воспроизводимости свойств катода наблюдается при применении рения в прессованных катодах. Улучшение воспроизводимости катодов с губкой, содержащей рений, можно объяснить, по-видимому, большей устойчивостью их к процессу окисления.

На рис. 6-9 показана зависимость анодного тока от температуры для катодов с различным составом активного вещества. Как видно на рисунке, ограничение тока пространственным зарядом у катодов с губкой из рения и вольфрама, содержащей алюминат бария-кальция, наступает при более низкой температуре, чем у катодов с такой же губкой, содержащей алюмосиликат или вольфрамат бария-кальция.

Изменение содержания активного вещества в губке прессованных вольфраматных катодов от 5 до 25% не

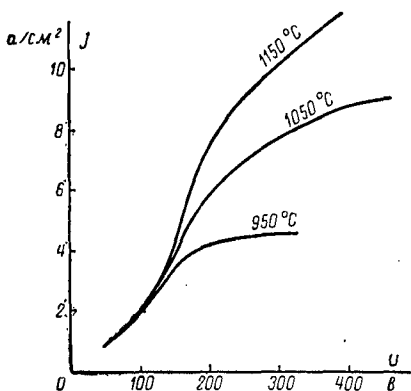


Рис. 6-6. Вольт-амперные характеристики диода с пропитанным алюминатным катодом ($3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,5\text{CaO}$). Расстояние между катодом и анодом равно 0,8 мм. Медный анод охлаждается струей воздуха. Катод торцевой формы, диаметром 2 мм.

оказывает **значительного** влияния на эмиссию при отборе тока в статическом режиме.

Количество активного вещества влияет на коэффициент вторичной эмиссии пропитанных и прессованных катодов. У пропитанных катодов коэффициент вторич-

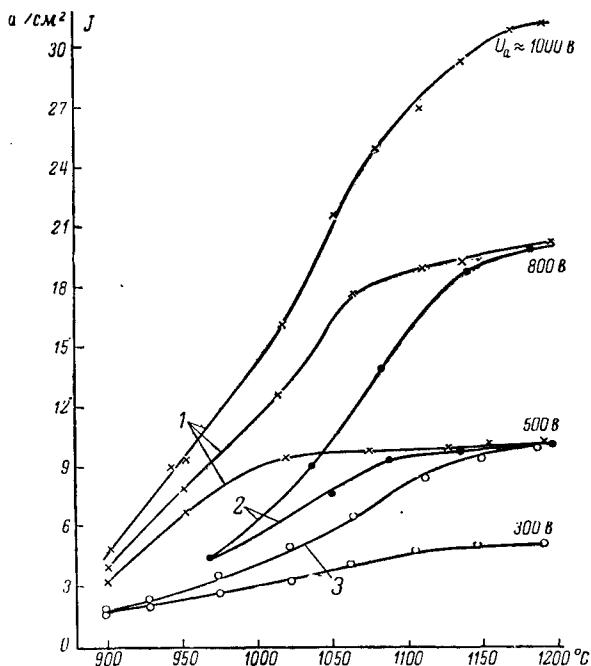


Рис. 6-7. Зависимости плотности тока от температуры, снятые при различных анодных напряжениях для катодов, отличающихся величиной эмитирующей поверхности. Расстояние между катодом и анодом — 0,8 мм, охлаждение анода — воздушное.

1 — эмитирующая поверхность катода $0,0014 \text{ см}^2$; 2 — эмитирующая поверхность $0,0032 \text{ см}^2$; 3 — эмитирующая поверхность $0,066 \text{ см}^2$.

ной эмиссии больше, чем у L -катодов, но меньше, чем у оксидных. С повышением пористости губки и увеличением содержания активного вещества коэффициент вторичной эмиссии увеличивается. Электронная бомбардировка уменьшает его вследствие разложения активного

вещества. После прогрева катода коэффициент вторичной эмиссии восстанавливается.

На рис. 6-10 показана зависимость коэффициента вторичной эмиссии от скорости первичных электронов для пропитанного алюминатного катода.

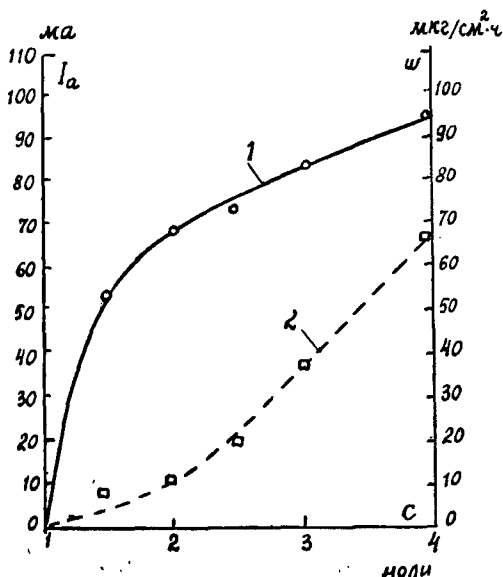


Рис. 6-8. Влияние содержания окиси бария в алюминате на эмиссию и скорость испарения бария с катода.

с — содержание окиси бария в молях; алюминат состава $s \text{ BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

1 — ток; 2 — скорость испарения.

В табл. 6-3 приведены данные по изменению импульсной эмиссии в зависимости от содержания алюмината на поверхности катода. Из таблицы видно, что с увеличением содержания алюмината бария-кальция эмиссия возрастает. Увеличение содержания на поверхности губки алюмината бария (без окиси кальция) не влияет на эмиссию катода.

Скорость испарения бария с пропитанных и прессованных катодов. Изучение скорости испарения бария с прессованных и пропитанных катодов представляет интерес главным образом для определения их долговеч-

ности и выяснения механизма работы. Кроме того, с испарением связаны такие отрицательные явления в лампах, как конденсация бария на электродах и изоляторах, приводящая к утечкам, пробоям, изменению межэлектродных расстояний и т. д.

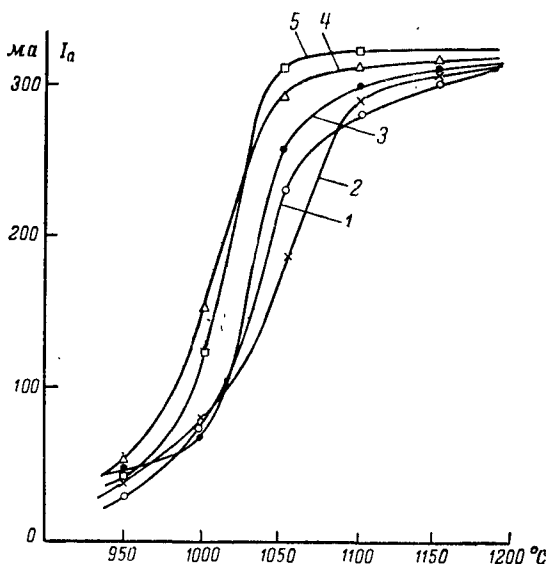


Рис. 6-9. Зависимость анодного тока от температуры для днюдов с катодами, имеющими различные активные вещества. Металлическая основа губки состоит из 80% рения и 20% вольфрама (по весу).

1 — прессованный вольфрамовый катод; 2 — пропитанный алюмосиликатный катод ($3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{SiO}_2 \times 0,5 \text{CaO}$); 3 — пропитанный алюминатный катод ($2,5 \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{CaO}$); 4 — пропитанный алюминатный катод ($3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{CaO}$); 5 — пропитанный катод ($3,5 \text{BaCO}_3 + 2 \text{Al} + 0,5 \text{CaCO}_3$).

Скорость испарения зависит от факторов, влияющих на образование свободного бария, и его поступления на поверхность губки, а также от природы этой поверхности, точнее — от ее способности удерживать адсорбированные атомы бария.

Большинство прессованных и пропитанных катодов выделяет больше бария, чем требуется для активирования катода. Это подтверждается тем фактом, что во

время работы катода скорость испарения бария значительно уменьшается, а эмиссия его остается неизменной. Повышенная скорость испарения бария с катода лишь в некоторых случаях может играть положительную

Таблица 6-3

Зависимость импульсной эмиссии от содержания активного вещества на поверхности эмиттера

Тип катода	Импульсная эмиссия, a/cm^2 (при $1130^\circ C$)	Доля поверхности, занятая активным веществом
L-катод	10	0
Катод, пропитанный алюминатом бария	5,2	0,25
Катод, пропитанный алюминатом бария-кальция	10,2	0,25
То же	20,0	0,45

роль: при плохом вакууме она уменьшает вероятность отравления катода и ускоряет процесс его активирования.

Для определения скорости испарения бария с катодов наиболее широкое распространение получил метод,

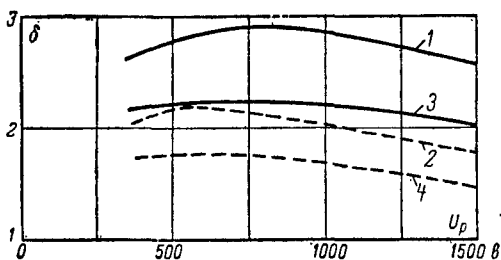


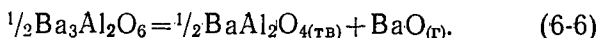
Рис. 6-10. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии пропитанного катода от скорости первичных электронов.

δ — коэффициент вторичной эмиссии; U_p — скорость первичных электронов, в; 1 — губка с пористостью 45%, начальное измерение; 2 — губка с пористостью 45%, установившийся режим; 3 — губка с пористостью 25%, начальное измерение; 4 — губка с пористостью 25%, установившийся режим.

основанный на измерении относительных мгновенных скоростей испарения (метод Беккера), и метод, основанный на измерении средних абсолютных скоростей испарения за определенные промежутки времени (количество испарившегося бария в этом случае определяется спектральным способом). Скорость испарения бария может быть также определена с помощью радиоактивных изотопов, фотометрическим методом [Л. 13] и весовым методом.

Скорость испарения бария может быть также вычислена по термо-химическим данным (см. § 6-6).

Кроме свободного бария, с катодов испаряется некоторое количество окиси бария. Окись бария образуется в результате диссоциации алюмината



Кроме того, частично окись бария образуется вследствие окисления свободного бария при прохождении его через губку. По теоретическому расчету доля окиси бария в общем количестве испарившегося бария составляет 14%. Экспериментально определенное содержание окиси бария в общем количестве испарившегося бария составляет приблизительно 30%. Эта разница, вероятно, и обусловлена окислением бария в порах губки.

На скорость испарения бария с прессованных и пропитанных катодов оказывают влияние следующие факторы:

1) рабочая температура катода; 2) активность металла восстановителя; 3) состав активного вещества; 4) пористость губки и ее толщина; 5) природа эмиттирующей поверхности губки; 6) время эксплуатации катода и специальная его обработка. Кроме того, на скорость испарения с катодов одинакового состава иногда могут влиять технологические факторы: температура и время спекания (или пропитки), среда, окружающая катод во время его пропитки, и т. д.

Влияние температуры на скорость испарения бария определяется уравнением (1-8).

Изменение температуры катода на 70°С изменяет скорость испарения бария приблизительно в 10 раз.

Состав активного вещества и металла — восстановителя губки влияет на скорость испарения как с пропитанных, так и с прессованных катодов. Так, например,

прессованные катоды, состоящие из окиси бария и вольфрама, как показано в работе [Л. 2], имеют очень высокую скорость испарения и малую долговечность (десятки часов). Такие же катоды, но с активным веществом состава $Ba_3Al_2O_6$, имеют значительно меньшую скорость испарения; но все же эта скорость достаточно велика. Введение в состав алюмината окиси кальция приводит к еще большему снижению скорости испарения бария.

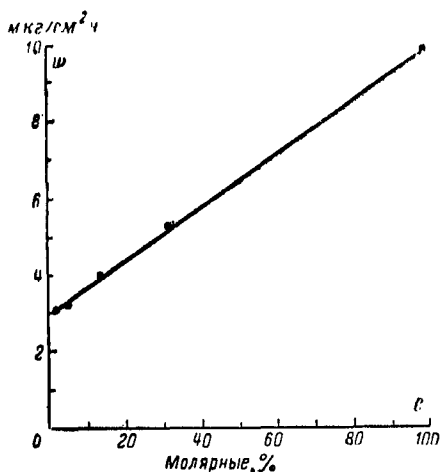


Рис. 6-11. Измерение скорости испарения бария в зависимости от содержания вольфрама в губке из сплава вольфрам-молибден.

Уменьшение скорости испарения может быть достигнуто изменением состава губки; например, более активный восстановитель — вольфрам частично заменяется менее активным молибденом или рением.

На рис. 6-11 показано изменение скорости испарения бария в зависимости от содержания вольфрама и молибдена в губке из сплава этих металлов. Как видно на рисунке, с уменьшением содержания вольфрама в губке скорость испарения бария уменьшается. Скорость образования и испарения бария зависит от равновесного давления паров над сплавом, которое пропорционально содержанию вольфрама в этом сплаве (молибден менее активен, чем вольфрам). Однако следует иметь в виду,

что скорость испарения бария с катода зависит не только от давления его паров, но и от других факторов (пористость губки, скорость диффузии бария и т. д.). Катоды с губкой, состоящей из молибдена и вольфрама, обладают меньшей активностью, чем катоды с губкой из чистого вольфрама.

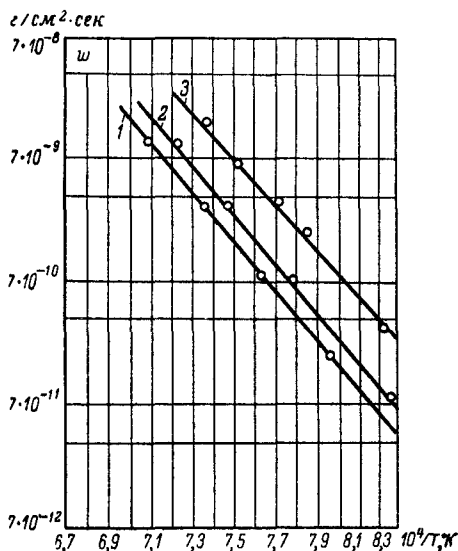


Рис. 6-12. Влияние содержания окиси бария в алюминате на скорость испарения бария с пропитанного катода.

1 — 2,5 BaO · Al₂O₃; $q_1=3,81$ эв; 2 — 3 BaO · Al₂O₃, $q_2=3,96$ эв; 3 — 3,7 BaO · Al₂O₃, $q_3=3,70$ эв (q — энергия активации испарения, эв).

Лучшие результаты по скорости испарения и эмиссии были получены у прессованных катодов, содержащих 25% вольфрама и 75% молибдена (по весу). В качестве активного вещества был использован алюминат бария-кальция эвтектического состава. Известно также применение чистого рения (без примесей) для изготовления губки прессованных алюминатных катодов и смеси, состоящей из рения, молибдена и вольфрама [Л. 15]. Катоды с губкой из чистого рения обладали низкой скоростью испарения, но несмотря на небольшую работу выхода, они оказались непригодными для практического

использования, так же как и катоды с губкой из рения и молибдена. Катоды с губкой, состоящей из равных частей рения, вольфрама и молибдена, дали положительные результаты.

Зависимость скорости испарения бария от состава активного вещества для пропитанных алюминатных катодов показана на рис. 6-12. На рисунке видно, что уве-

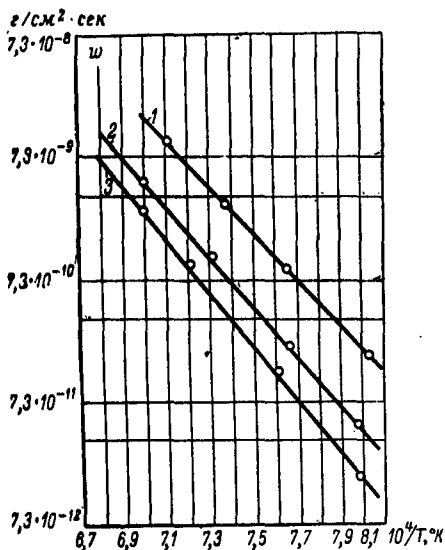


Рис. 6-13. Влияние содержания окиси кальция в алюминате на скорость испарения бария с пропитанного катода.

1 — $2,5 \text{ BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $q_1=3,81$ эв; 2 — $2,5 \text{ BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ CaO}$, $q_2=4,18$ эв; 3 — $2,5 \text{ BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,5 \text{ CaO}$, $q_3=4,48$ эв (q — энергия активации, эв).

личение содержания в алюминате окиси бария увеличивает скорость испарения с катода. На рис. 6-13 показано, что введение в алюминат бария окиси кальция значительно снижает скорость испарения бария. Например, добавка 0,5 моля окиси кальция понижает скорость испарения бария приблизительно в 6 раз; соответственно с увеличением содержания окиси кальция энергия активации испарения возрастает с 3,96 до 4,2 эв.

Введение окиси кальция в алюминат бария влияет не только на скорость испарения бария, но и на эмиссию

катода. Как видно на рис. 6-14, с увеличением содержания в алюминате окиси кальция (до 1,5 моля) эмиссия катода **возрастает**.

Зависимость скорости испарения и эмиссии от содержания двуокси кремния в алюминате показана на рис. 6-15. Увеличение содержания двуокси снижает ско-

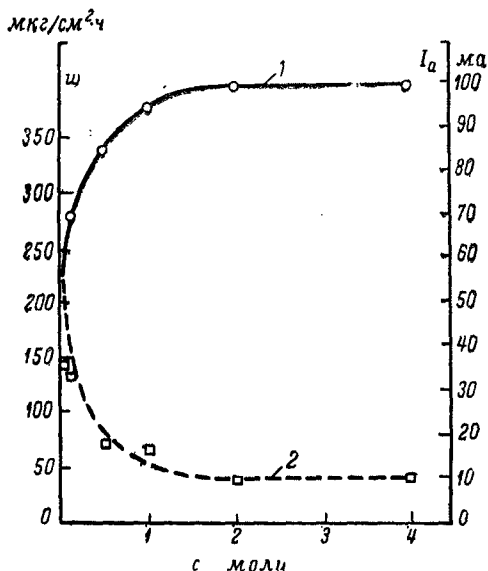


Рис. 6-14. Влияние содержания окиси кальция в алюминате на скорость испарения и на эмиссию с пропитанного катода. Алюминат состава $4\text{BaO} \cdot c \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

1 — ток; 2 — скорость испарения.

рость испарения бария. Однако при этом эмиссия катода несколько снижается, что не наблюдается при введении в алюминат окиси кальция.

На скорость испарения бария влияет не только величина пористости, но и диаметр пор. Нужная величина пористости может быть достигнута изменением давления прессования порошка, температуры и времени его спекания, а также подбором зернового состава.

Влияние давления прессования на скорость испарения бария с вольфрамовых прессованных катодов до-

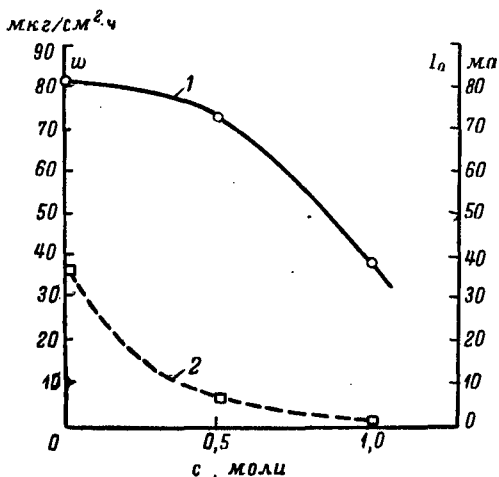


Рис. 6-15. Влияние содержания двуоксида кремния в алюминате на скорость испарения бария и на эмиссию пропитанного катода. Алюминат состава $3\text{BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c \cdot \text{SiO}_2$.

1 — ток; 2 — скорость испарения.

казано на рис. 6-16. На рисунке видно, что с увеличением давления прессования скорость испарения бария с катода снижается. На рис. 6-17 показана зависимость скорости испарения бария с прессованных вольфрамотных катодов от содержания в губке активного вещества. Чем меньше содержание активного вещества в прессованных катодах, тем ниже скорость испарения.

С увеличением толщины губки, обладающей значительной пористостью (45%), скорость испарения бария с нее увеличивается, что видно на рис. 6-18. У губки малой пористости (20%) влияние ее толщины на скорость испарения очень незначительно (§ 6-6).

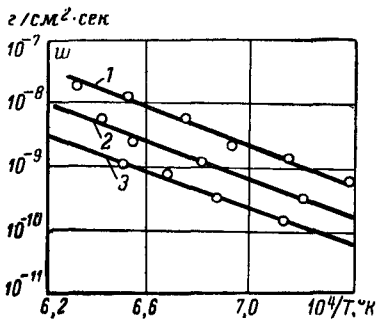


Рис. 6-16. Влияние давления прессования губки вольфрамотного прессованного катода на скорость испарения бария с него.

1 — 5 т/см²; 2 — 15 т/см²; 3 — 25 т/см².

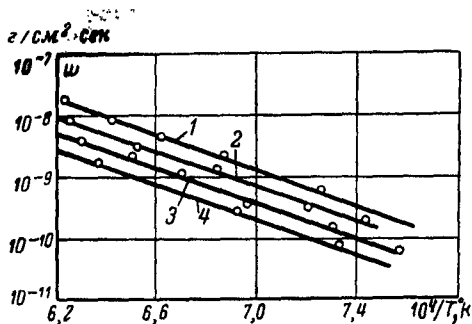


Рис. 6-17. Зависимость скорости испарения бария от содержания вольфрамата в прес-сованном катоде. Давление прессования 20 т/см^2 .

1 — 30% вольфрамата; 2 — 18% вольфрамата; 3 — 9% вольфрамата; 4 — 4,5% вольфрамата.

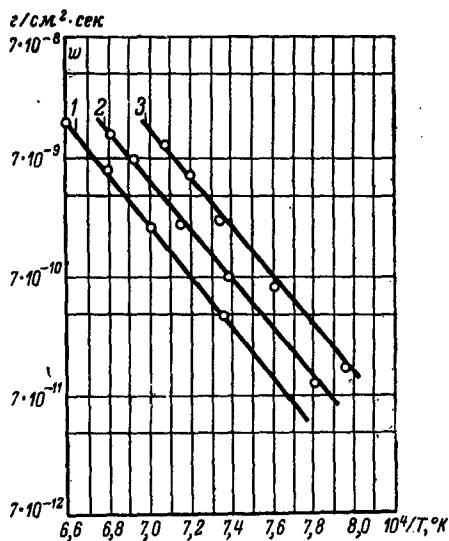


Рис. 6-18. Влияние толщины губки пропитанного алюминатного катода на скорость испарения с него бария. Пористость губки 45%.

1 — толщина губки 0,5 мм; 2 — 1,0 мм; 3 — 2,0 мм.

На рис. 6-19 показана скорость испарения бария с катодов различного состава в зависимости от температуры (катоды изготовлены по технологии, описанной в работах [Л. 4, 5]).

Скорость испарения бария с прессованных вольфраматных катодов, как правило, меньше скорости испарения с пропитанных алюминатных катодов. Однако пропитанные катоды, изготовленные с губкой, обладающей

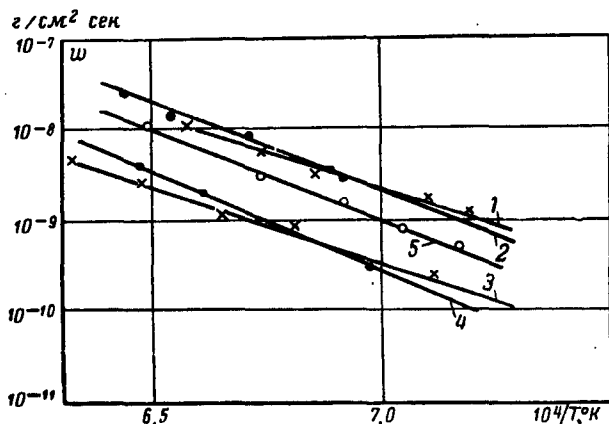


Рис. 6-19. Зависимость скорости испарения бария от температуры для пропитанных и прессованных катодов.

Губка катода изготовлена из вольфрама.

1 — активный состав $3,5 \text{ BaCO}_3 + 2 \text{ Al} + 0,5 \text{ CaCO}_3$, катод пропитанный; 2 — активный состав $3,5 \text{ BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$, катод пропитанный; 3 — прессованный вольфрамовый катод ($3 \text{ BaO} \times \text{WO}_3 \cdot 0,5 \text{ CaO}$); 4 — пропитанный алюмосиликатный катод ($3 \text{ BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ SiO}_2 \cdot 0,5 \text{ CaO}$); 5 — пропитанный алюминатный катод ($3 \text{ BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ CaO}$).

очень малой пористостью (17—20%), могут также иметь низкую скорость испарения бария.

Скорость испарения бария с катода зависит также от природы его эмиттирующей поверхности (см. § 6-6).

В процессе эксплуатации прессованных и пропитанных катодов скорость испарения с них бария снижается, как это видно на рис. 6-20. В начальный период работы катода барий испаряется с большей скоростью, чем в последующее время (более подробно физическая сущность этого процесса будет рассмотрена ниже). В связи с этим для снижения скорости испарения бария катоды подвергают нагреванию в вакууме в течение

мкг/см².сек

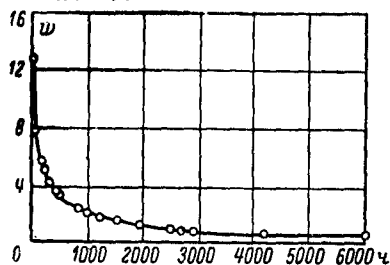


Рис. 6-20. Зависимость скорости испарения бария от времени. Пропитанный алюминатный катод, температура 1465° К.

1—2, ч при 1250—1350° С. После такой обработки скорость испарения уменьшается в 5—7 раз.

Снизить скорость испарения можно также кипячением губки в дистиллированной воде, что дает эффект, приблизительно равноценный эффекту термической обработки их в вакууме, т. е. снижает скорость испарения в 6—7 раз.

Устойчивость катодов к отравлению. Катод предварительно активируется, затем в лампу вводится кислород или иной газ при определенном давлении (рис. 6-21). Измерение эмиссии обычно проводится в импульсном режиме с целью исключения влияния факторов, вызы-

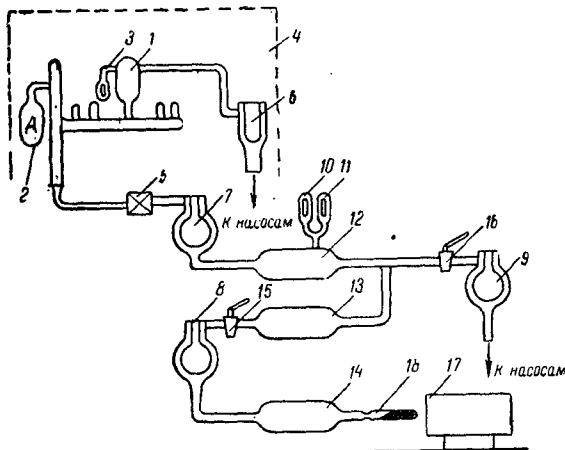


Рис. 6-21. Установка для исследования катодов на устойчивость к отравлению.

1 — экспериментальный диод; 2 — датчик Альперта; 3, 10 — манометрические лампы (ЛМ-2); 4 — печь; 5 — металлический вентиль; 6—9 — стеклянные ловушки; 11 — манометрическая лампа ЛТ-2; 12—14 — стеклянные баллоны; 15, 16 — краны; 17 — печь для разложения марганцовокислого калия (K_2MnO_4); 18 — ампула с K_2MnO_4 .

вающих нагрев анода. Давление газов измеряется манометрической лампой ЛМ-2, напаянной на экспериментальную лампу [Л. 16, 17].

Исследование устойчивости пропитанных и прессованных катодов к отравлению показало, что для всех газов имеются критические (пороговые) давления, вызывающие начальное падение эмиссии. Так, установлено, что пропитанные и прессованные катоды, нагретые до 1150°C , начинают отравляться при давлении кислорода

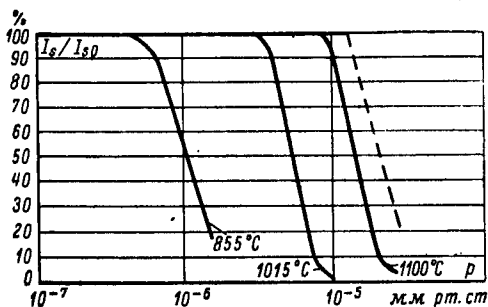


Рис. 6-22. Изменение эмиссии пропитанного катода с губкой, имеющей пористость 20%, при воздействии на него воздуха.

p — давление воздуха; I_{g0} — начальное значение тока; I_g — значение тока после отравления.

$1-5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. На рис. 6-22 показано изменение эмиссии (отравление) пропитанного катода с губкой, имеющей пористость 20% при различной температуре. Изменение эмиссии пропитанных алюминатных катодов с губкой, имеющей пористость 45%, при воздействии на них воздуха показано на рис. 6-23. Из сравнения этих рисунков видно, что характер отравления катодов различен: катоды с губкой, имеющей пористость 20%, начинают отравляться при более высоком давлении воздуха, чем катоды с губкой, имеющей пористость 45%. Но при увеличении давления газа катоды с большей пористостью обладают большей устойчивостью к отравлению.

Устойчивость катода к отравлению парами и газами зависит от времени их воздействия; на рис. 6-24 показаны временные зависимости отравления вольфрамат-

ного катода кислородом и восстановления его эмиссии (реактивирование).

Характер кривых отравления катода различными газами одинаков, хотя отравление наступает при разных

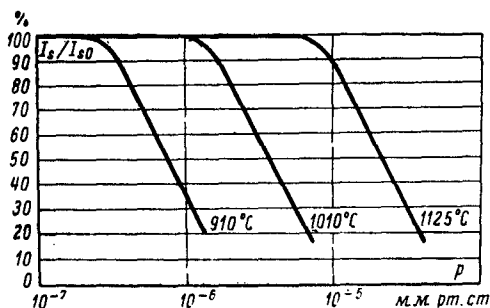


Рис. 6-23. Изменение эмиссии пропитанного катода с губкой, имеющей пористость 45%, при воздействии на него воздуха.

p — давление воздуха; I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после воздействия кислорода.

критических давлениях. Критическое давление воздуха, например, приблизительно на два порядка выше критического давления кислорода. На рис. 6-25 показаны результаты отравляющего воздействия кислорода,

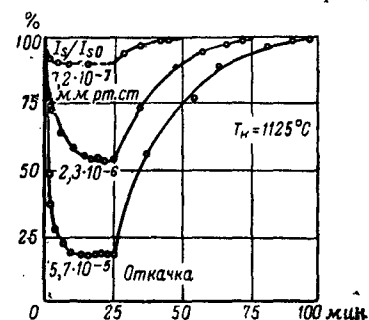


Рис. 6-24. Влияние кислорода на эмиссию прессованного вольфрамового катода в зависимости от времени воздействия. Восстановление эмиссии после удаления кислорода (реактивирование).

I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после воздействия кислорода.

воздействия кислорода, воздуха, паров воды и двуокиси углерода на пропитанный алюминатный катод. Окись углерода обладает значительно меньшей отравляющей способностью, чем двуокись углерода. Водород, азот и аргон при температуре 1100—1150°C не отравляют пропитанные катоды при увеличении давления этих газов до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Водород при низкой температуре (800—900°C) может в незначительной степени

отравлять катоды, что связано, вероятно, с восстановлением окислов в лампе (образование паров воды) или с присутствием в нем примесей.

Нагревание катодов после удаления отравляющего агента приводит к восстановлению их эмиссии. Чем

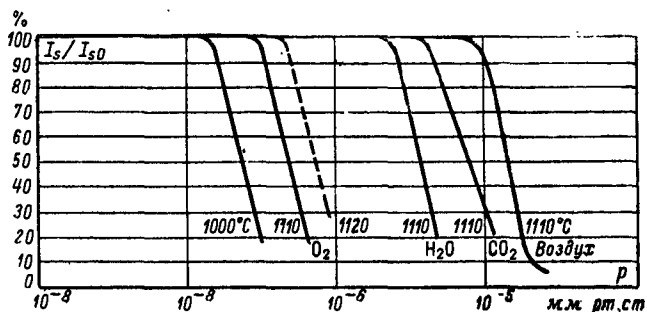


Рис. 6-25. Изменение эмиссии пропитанного алюминатного катода при воздействии на него O_2 , H_2O , CO_2 и воздуха. p — давление; I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после отравления.

выше температура катода, тем быстрее и полнее идет реактивирование, что видно на рис. 6-26. При температуре 1000°C эмиссия прессованного вольфрамотного катода, подвергшегося отравлению, не восстанавливается более чем до 20% ее первоначального значения. Но при нагревании до 1200°C эмиссия катода полностью восстанавливается.

При кратковременном пребывании катодов в отравляющей среде (минуты или десятки минут) время воздействия отравляющего газа не влияет на скорость их реактивирования и лишь в том

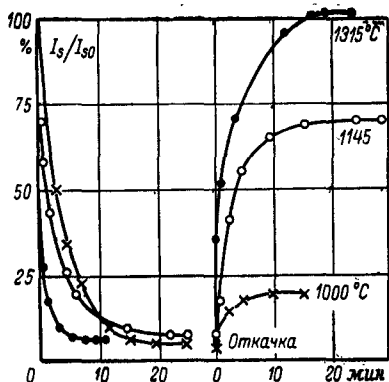


Рис. 6-26. Отравление и реактивирование прессованного вольфрамотного катода при различных температурах. I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после воздействия кислорода.

случае, когда воздействие отравляющего агента было длительным и отравление зашло слишком глубоко (эмиссия отравленного катода составляет доли процента от ее первоначального значения), время реактивирования катода зависит от времени его пребывания в отравляющей среде.

Исследование устойчивости к отравлению прессованных и пропитанных катодов, изготовление которых описано в работах [Л. 4, 5], показало, что прессованные

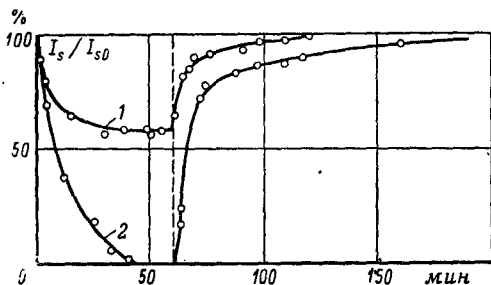


Рис. 6-27. Отравление и реактивирование пропитанных алюминатных катодов с губками различной пористости.

I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после воздействия кислорода; 1 — пористость губки 40%; 2 — пористость губки 28%.

вольфраматные и алюминатные катоды менее устойчивы к отравлению, чем пропитанные катоды с губкой, обладающей пористостью 28—40%. С увеличением пористости губки пропитанных катодов устойчивость их к отравлению возрастает, а время реактивирования сокращается, что видно на рис. 6-27, где показаны кривые отравления и реактивирования катодов с губками различной пористости.

Процесс отравления катодов во время их работы является обратимым. Многократные (повторные) циклы отравления и реактивирования лишь в незначительной степени снижают первоначальную эмиссию катода.

Механизм отравления катодов недостаточно изучен. Это связано в значительной мере с недостаточно ясными представлениями о природе эмиссии прессованных и пропитанных катодов. При рассмотрении механизма отравления некоторые исследователи [Л. 16] считают, что

до отравления катода скорость образования бария превосходит скорость его испарения с поверхности (часть образовавшегося бария расходуется на окисление остаточными газами и на распыление вследствие ионной бомбардировки). «Время миграции» бария на поверхности значительно меньше его «времени жизни» (соотношение между скоростью миграции бария и скоростью его испарения в значительной мере определяет свойства катода).

При воздействии на катод кислорода небольшой концентрации последний связывается имеющимся в избытке барием и отравление не имеет места. В том случае, когда концентрация кислорода достаточно велика, а скорость поступления бария недостаточна для того, чтобы связать этот кислород, наступает отравление катода. Критическое давление (p_0) для отравляющего газа выражается уравнением [Л. 16]:

$$p_0 = B \exp\left(\frac{-a + b - c}{kT}\right), \quad (6-7)$$

где B — постоянная;

a — энергия активации образования бария;

b — разность значений энергии активации миграции бария и его испарения;

c — энергия активации адсорбции кислорода.

На рис. 6-28 показана зависимость p_0 от $1/T$ для некоторых отравляющих газов. На этом рисунке видно, что для катодов с губками различной пористости прямые имеют неодинаковый наклон, что можно объяснить разным соотношением величин a , b и c . Более подробная интерпретация этих величин приведена в работе [Л. 16].

Так как поверхность прессованных и пропитанных катодов неоднородна, то при отравлении кислород взаимодействует не только с барием, но и с металлами — восстановителями, образующими губку (вольфрам, алюминий), а также с активным веществом, заполняющим поры этой губки. Устойчивость этих веществ к отравлению различна. Так, например, было установлено, что само активное вещество (вольфрамат бария-кальция) более устойчиво к отравлению, чем прессованный вольфраматный катод, поверхность которого состоит из вольфрамата и металла, покрытого пленкой вещества.

Влияние пористости губки на устойчивость катодов к отравлению можно объяснить тем, что именно пори-

стость определяет поступление бария на эмиттирующую поверхность катода.

Уменьшение активности алюминатных катодов может происходить также при напылении на их эмиттирующую поверхность различных металлов [Л. 18]. Отравляющее действие металлов зависит от их природы и тем-

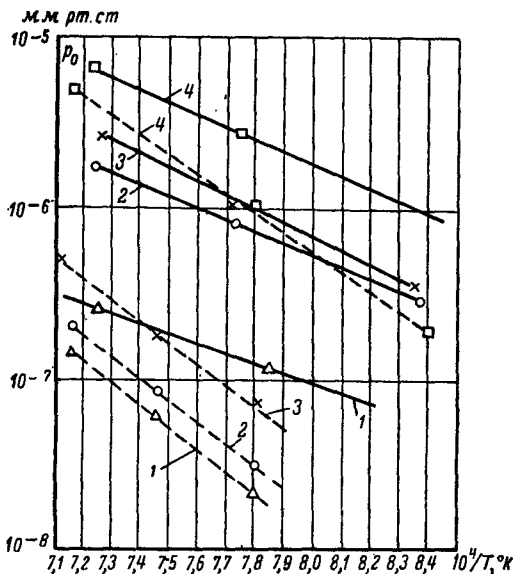


Рис. 6-28. Зависимость критического давления отравляющих паров и газов от температуры для катодов с пористостью губки 45% (пунктирные линии) и 20% (сплошные линии).

Критические давления p_0 отравляющих агентов: 1 — кислород; 2 — пары воды; 3 — диоксид углерода; 4 — воздух.

пературы. Чем выше температура металла и чем больше упругость его паров, тем сильнее он отравляет катод. На рис. 6-29 и 6-30 показана зависимость эмиссии катода от давления паров металлов над их поверхностью и от температуры этих металлов. Из рисунков видно, что пары металлов могут значительно снизить эмиссию катода в том случае, если эти металлы нагреты до высокой температуры и расположены вблизи катода; так, например, серебро, нагретое до 750°C , значительно уменьшает

эмиссию катода. Вредное воздействие на катод титана и никеля проявляется при нагреве их до 950—1 000° С.

Долговечность металлопористых катодов. Долговечность металлопористых катодов изучена недостаточно. Она зависит главным образом от скорости испарения бария с катода; последняя в свою очередь зависит от

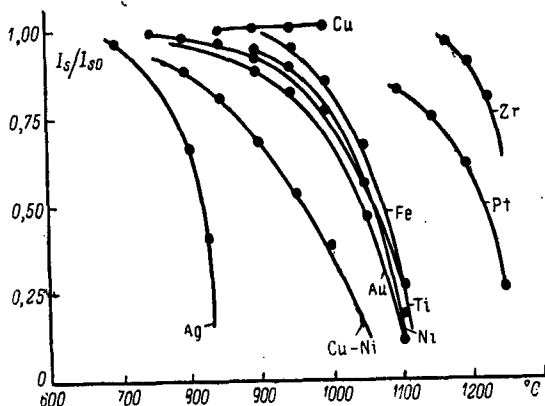


Рис. 6-29. Зависимость тока эмиссии катода от температуры металлов, напыляемых на пропитанный катод.

I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после отравления.

температуры катода и свойств ее губки (пористость, толщина губки, природа металла и активного вещества). Долговечность катода зависит также и от вакуумных условий в приборе (отравление катода остаточными газами).

По экспериментальным данным примерный срок службы стандартных торцевых катодов диаметром 3 мм с губкой из вольфрама, пропитанной алюминатом бария-кальция, составляет: при плотности тока 0,5—1 а/см² и температуре 1 000—1 050° С — 5 000—10 000 ч, при плотности тока 2—3 а/см² и температуре 1 050—1 100° С — 3 000—4 000 ч при плотности тока 4—6 а/см² и температуре 1 150—1 180° С — 500—2 000 ч. Эти данные получены при испытании катодов в экспериментальных диодах с водяным охлаждением при вакууме 1—3 · 10⁻⁶ мм рт. ст.

Долговечность катодов при 1 100° С (пористость губки 25%), полученная из расчета (по скорости испарения), составляет 40 000—100 000 ч [Л. 23].

В приборах долговечность может существенно отличаться от долговечности в экспериментальных диодах

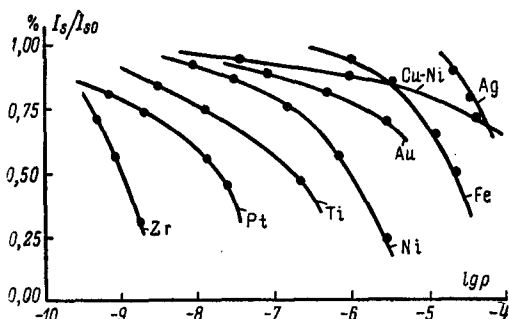


Рис. 6-30. Зависимость тока эмиссии от давления паров различных металлов, воздействующих на катод.

I_{s0} — начальное значение тока; I_s — значение тока после отравления.

в зависимости от вакуумных условий, чистоты материалов электродов и т. д.

В заключение следует отметить, что основные свойства металлопористых катодов, имеющие практическое

Таблица 6-4

Свойства металлопористых катодов, изготовленных на основе алюмината бария-кальция (I) и ортосиликата бария (II)

I_s (а/см ²)	φ_T (эВ)	T (°K)	w (г/см ² ·сек)	t_1 (сек)	t_2 (сек)
I {	1	1 260	$1,68 \cdot 10^{-10}$	460	2,85
	10	1 455	$1,8 \cdot 10^{-9}$	4,3	1,04
	20	1 520	$7,3 \cdot 10^{-8}$	1,06	0,78
	50	1 605	$1,05 \cdot 10^{-7}$	0,735	0,57
	100	1 700	$1,45 \cdot 10^{-6}$	0,053	0,395
II {	1	1 280	$6,0 \cdot 10^{-11}$	1280	4,3
	10	1 470	$3,0 \cdot 10^{-9}$	25,6	1,8
	20	1 540	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,0	1,3
	50	1 620	$4,5 \cdot 10^{-8}$	1,7	1,0
	100	1 700	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,64	0,78

значение (эмиссия, скорость испарения, устойчивость к отравлению), взаимно связаны. Например, устойчивость катодов к отравлению уменьшается в том случае, если катоды обладают пониженной скоростью испарения бария. С увеличением температуры катода снижается его долговечность, но возрастает устойчивость к отравлению и т. д. В табл. 6-4 приведены данные [Л. 37] по изменению некоторых свойств двух типов металлопористых катодов (алюминатного и ортосиликатного) в зависимости от изменения температуры катода, а именно: плотности тока насыщения (j_s), работы выхода (ϕ_T), скорости испарения бария (w), времени испарения монослоя бария (t_1) и времени, необходимого для миграции бария на половину диаметра зерна вольфрама (t_2), равного 5 мкм (условно).

6-6. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ВО ВРЕМЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И РАБОТЫ КАТОДОВ

Процессы, протекающие в прессованных и пропитанных катодах, мало изучены. Наибольший интерес представляют процессы, происходящие при изготовлении активных веществ (алюминатов, вольфраматов и др.), при изготовлении катодов (пропитка губки, спекание), а также процессы, имеющие место во время работы катода (образование свободного бария, поступление его на поверхность эмиттера, природа эмиттирующей поверхности и др.).

Процессы, относящиеся к изготовлению катодов. Активные вещества образуются при взаимодействии карбонатов или окислов щелочноземельных металлов с амфотерными или кислотными окислами. В зависимости от природы окислов и стехиометрических соотношений компонентов могут быть получены различные активные вещества.

Каждое из этих веществ обладает определенной температурой плавления, гигроскопичностью, термической устойчивостью, способностью выделять свободный барий при взаимодействии с другими веществами. Все эти свойства активных веществ оказывают влияние на свойства прессованных и пропитанных катодов.

Алюминаты бария и бария-кальция образуются при взаимодействии карбонатов бария и кальция или их

окислов с **окисью** или гидроокисью алюминия [см. также (6-2)]:



Достаточно энергично эта реакция идет при 1 200—1 300° С. Диаграмма состояния $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показана на рис. 6-31 [Л. 19].

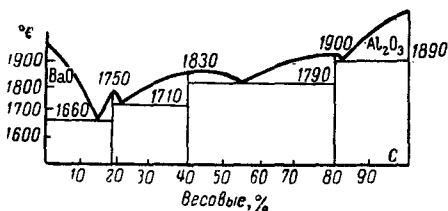
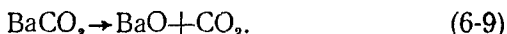
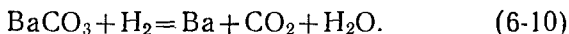


Рис. 6-31. Диаграмма состояния $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

При нагревании исходных компонентов на воздухе или в водороде происходит незначительная диссоциация карбоната

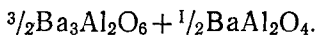


Кроме того, в водороде имеет место реакция его восстановления



Обе эти реакции не являются основными.

При соответствующих соотношениях исходных компонентов образуются алюминаты различного состава и в том числе часто употребляемый, как активное вещество, алюминат эвтектического состава:



При высоких температурах и особенно при температуре плавления компонентов реакция протекает в течение сравнительно короткого времени (несколько минут). Не исключено, что во время реакции образования алюмината один из компонентов частично находится в парообразном состоянии: образующаяся из карбоната бария окись бария испаряется и взаимодействует с твердыми частицами окиси алюминия.

При прокаливании исходных компонентов, спрессованных в виде таблетки (см. § 6-2), в результате реакции (6-8) выделяется двуокись углерода; удаление двуокиси углерода способствует смещению реакции вправо, т. е. выход алюмината увеличивается. Скорость удаления двуокиси углерода из внутренних слоев таблетки зависит от степени ее уплотнения (от давления, при котором она спрессована). Если таблетка спрессована при слишком большом давлении, то двуокись углерода с трудом удаляется из внутренних слоев таблетки и реакция образования алюмината замедляется. Однако в том случае, когда исходные компоненты перед прокаливанием не спрессованы или спрессованы при очень небольшом давлении, контакт между частицами компонентов недостаточен и, несмотря на благоприятные условия удаления двуокиси углерода, реакция также замедляется. Таким образом, для более полного протекания реакции и увеличения выхода алюмината нужно оптимальное давление прессования исходных компонентов.

Для успешного осуществления реакции образования алюмината и других активных веществ очень большое значение имеет равномерное распределение частиц исходных компонентов смеси и хороший контакт между ними.

Поэтому целесообразно проводить двукратное или многократное спекание. Для этого активное вещество, полученное после первого спекания, следует измельчить, спрессовать и вновь спечь.

Вольфрамат бария-кальция образуется при взаимодействии карбонатов бария и кальция с трехокисью вольфрама:

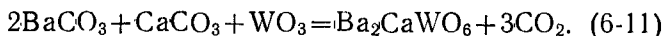


Диаграмма состояния $\text{BaO}-\text{WO}_3$ показана на рис. 6-32 [Л. 20]. При изготовлении вольфрамата во время прокаливании компонентов в водороде, кроме реакции (6-11), проходят побочные реакции: реакция восстановления трехокиси вольфрама до низших окислов и реакция (6-10). Продукты этих реакций влияют на свойства вольфрамата.

Установлено, что вольфраматы, полученные на воздухе и в водороде, имеют различный состав. На воздухе

образуются, в зависимости от соотношений исходных компонентов, моновольфрамат, основной вольфрамат и, возможно, вольфрамат состава Ba_2WO_5 . В водороде преимущественно образуется основной вольфрамат. Прокаливание в водороде при 1200—1350° С в течение 1,5—2 ч продуктов, полученных на воздухе, приводит также к образованию главным образом основного вольфрамата.

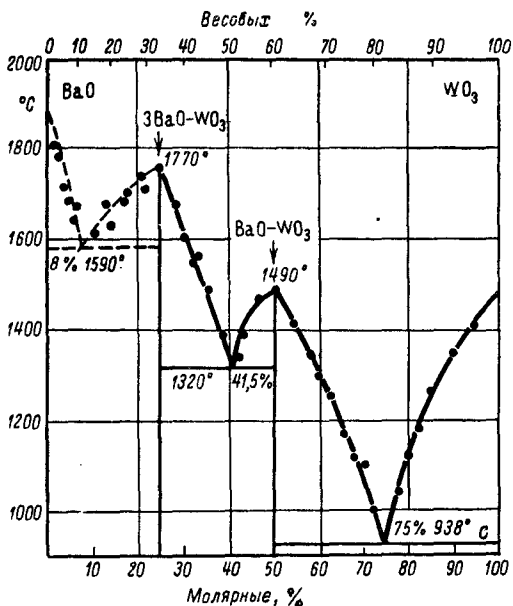
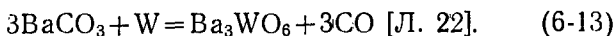
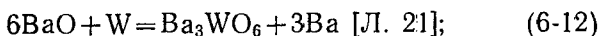


Рис. 6-32. Диаграмма состояния $BaO-WO_3$.

Известен также способ получения вольфрамата бария, основанный на прокаливании исходных компонентов (WO_3 и $BaCO_3$) в аргоне [Л. 37].

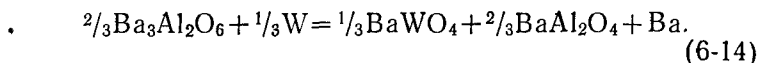
В процессе изготовления вольфраматов при прокаливании исходных компонентов образуются окислы BaO и WO_3 , которые могут испаряться. Так как скорость испарения их различна, то возможно нарушение стехиометрии этих компонентов. Например, может образоваться избыток металлического вольфрама или его низших окислов, окрашивающих вольфрамат в серый цвет.

Вольфрамат бария образуется также при взаимодействии окиси бария или карбоната бария с вольфрамом:



Реакция (6-13) начинается при сравнительно низкой температуре (600°C); при более высокой температуре ($1\,200\text{—}1\,300^\circ\text{C}$) она протекает с достаточно большой скоростью. Реакция (6-12) невыгодна, так как одновременно с образованием вольфрамата происходит потеря бария.

При изготовлении пропитанных и прессованных алюминатных катодов в процессе пропитки губки алюминат бария расплавляется и заполняет ее поры. При температуре $1\,700\text{—}1\,800^\circ\text{C}$ происходит взаимодействие алюмината с вольфрамом по уравнению



Более подробно эта реакция будет рассмотрена ниже при обсуждении вопросов, связанных с работой катода в вакууме. Достаточно высокая температура пропитки способствует энергичному взаимодействию алюмината с вольфрамом. В результате этого взаимодействия, как уже упоминалось, выделяется свободный барий, что может привести к заметной его потере в процессе пропитки и сокращению долговечности катода. Поэтому в большинстве случаев стремятся провести процесс пропитки в возможно более короткий срок, обеспечивающий, однако, достаточно надежное заполнение пор губки.

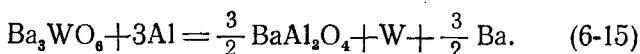
Газовая среда во время пропитки губки активным веществом также оказывает влияние на свойства катода. Водород восстанавливает окислы металла и частично активное вещество. При плохой очистке водорода от паров воды и кислорода возможно окисление металла губки. Еще большее окисление губки возможно в случае применения недостаточно очищенного инертного газа (аргона, азота и др.), который применяется при изготовлении вольфраматных катодов.

Пары воды, поглощенные активным веществом до его введения в губку, могут вызвать при пропитке окисление металла губки. Еще в большей степени пары воды,

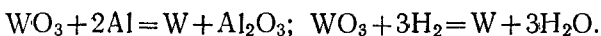
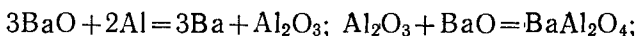
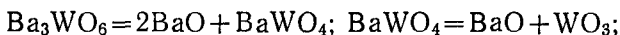
поглощенные активным веществом, влияют на прессованные катоды, в которых активное вещество размещено внутри губки еще до его плавления. Поглощенная вода выделяется при нагревании в процессе спекания из внутренних слоев губки и окисляет ее в большей степени, чем в случае пропитанных катодов, когда активное вещество плавится на поверхности, теряет воду и уже потом впитывается в губку.

На качество пропитки губки также влияют вязкость активного вещества и способность его смачивать поверхность пор губки.

Во время спекания прессованных вольфраматных катодов, губка которых состоит из вольфрама, вольфрамата и алюминия, происходит взаимодействие между алюминием и вольфраматом [Л. 3]:



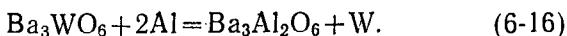
Более подробно этот процесс можно представить так:



Возникшая в результате диссоциации основного вольфрамата окись бария может вновь образовывать основной вольфрамат при взаимодействии с вольфрамом по уравнению (6-12).

Экспериментально было установлено, что достаточная эмиссионная способность и долговечность вольфраматных катодов обеспечивается только в том случае, когда в качестве восстановителя берется алюминий. Применение других восстановителей (Th, Ti, Ta и т. д.) не дало положительных результатов: эмиссия таких катодов была неустойчива, а долговечность мала.

Положительное влияние алюминия на свойства катодов привело к предположению, что при спекании вольфраматный катод превращается в какой-то степени в алюминатный, т. е. имеет место реакция



Далее, образовавшийся основной алюминат взаимодействует с вольфрамом и выделяет свободный барий по уравнению (6-14).

Образование основного алюмината по реакции (6-16) было установлено рентгеноструктурным анализом прокаленных смесей, состоящих из основного вольфрамата и алюминия. В том случае, когда эти смеси содержали, кроме того, еще 90% вольфрама, т. е. имели состав катода, идентифицировать продукты реакции рентгеноструктурным методом с достаточной точностью не удастся. Большие трудности в разделении продуктов реакции представляет также и химический анализ вследствие гидролиза соединений бария (вольфрамата и алюмината). Надежный термодинамический расчет реакций (6-15) и (6-16), который мог бы подтвердить большую или меньшую их вероятность, не проведен.

Таким образом, до настоящего времени не вполне ясно, проходит ли при спекании вольфраматных катодов реакция (6-16) в такой степени, что по составу вольфраматный катод в значительной мере превращается в алюминатный или при спекании происходит лишь частичное превращение вольфрамата в основной алюминат по реакции (6-16) и по составу катод остается вольфраматным.

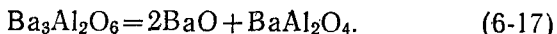
Процессы, протекающие во время работы катода. В процессе эксплуатации катода вследствие восстановления активного вещества металлом непрерывно образуется свободный барий, обеспечивающий активность катода.

Образование бария зависит не только от природы химической реакции, но в значительной мере определяется и ее кинетикой, которая в свою очередь зависит от процессов диффузии и испарения реагирующих компонентов.

Во время работы катода, так же как и при его изготовлении, не удастся надежно идентифицировать продукты реакции по указанным выше причинам (маскирующее действие губки, неустойчивость соединений бария). Поэтому для оценки протекающих процессов прибегают к термодинамическому расчету и анализу веществ, полученных в результате испарения с катода.

В пропитанных алюминатных катодах образование свободного бария начинается, вероятно, с процесса дис-

социации активного вещества, при этом образуются окись бария и моноалюминат:



Давление насыщенных паров окиси бария, образующейся при диссоциации основного алюмината [Л. 7], может быть вычислено (с учетом того, что только одно из реагирующих веществ находится в газовой фазе) по уравнению

$$\lg p = 0,2185 \left(-\frac{\Delta H}{T} + \Delta S \right) + 2,88, \quad (6-18)$$

где p — давление насыщенного пара, мм рт. ст.;

ΔH — изменение теплосодержания, кал;

ΔS — изменение энтропии, кал/град.

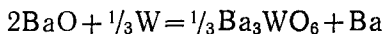
Зная теплоты образования основного алюмината (45 ккал/моль), моноалюмината (24 ккал/моль) и окиси бария, а также скрытую теплоту парообразования окиси бария, можно найти изменение теплосодержания реакции, а затем из уравнения (6-18) получить выражение для упругости пара окиси бария [Л. 7]:

$$\lg p_{\text{BaO}} = -\frac{22\,000}{T} + 8,87. \quad (6-19)$$

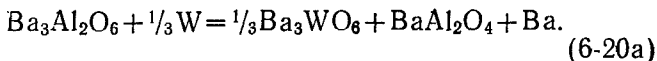
Изменение теплоемкостей от температуры в таких расчетах обычно не учитывается, что в какой-то мере уменьшает их точность. В [Л. 8] было получено уравнение для упругости паров окиси бария, образующейся при диссоциации основного алюмината по уравнению (6-17), которое несколько отличается от предыдущего:

$$\lg p_{\text{BaO}} = -\frac{21\,960}{T} + 8,87. \quad (6-20)$$

Образовавшаяся окись бария вступает во взаимодействие с вольфрамом. Некоторые исследователи [Л. 25, 28] считают, что при этом образуется основной вольфрамат



или



Однако в другой работе [Л. 8] было показано, что реакция протекает с образованием не основного вольфрамата, а моновольфрамата:



Авторы этой работы подтвердили преимущественное образование моновольфрамата (BaWO_4) как термодинамическим расчетом, так и экспериментально. Равновесное давление паров бария, соответствующее реакции (6-21), в результате которой образуется моновольфрамат, определяется уравнением

$$\lg p_{\text{Ba}} = -\frac{20\,360}{T} + 8,56. \quad (6-22)$$

Давление паров бария, найденное из этого уравнения, больше, чем давление, найденное из уравнения (6-20а), соответствующего реакции образования основного вольфрамата,

$$\lg p_{\text{Ba}} = -\frac{21\,710}{T} + 8,56. \quad (6-23)$$

Следовательно, при взаимодействии основного алюмината с вольфрамом образуется, главным образом, моновольфрамат. Это было подтверждено полярографическим и ацидометрическим анализом полного количества бария, выделившегося в течение всей работы катода (начальное содержание бария в катоде было известно).

Зная давление паров бария (p), легко определить его скорость испарения (w):

$$w = p \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (6-24)$$

где R — газовая постоянная.

Для расчета скорости образования бария определяют полную внутреннюю поверхность пор губки, с которой соприкасается окись бария при ее взаимодействии с вольфрамом.

Эта поверхность пропорциональна Nr , где N — число пор на 1 см^2 ; r — радиус пор. Так, например, для губки толщиной 1 мм с пористостью 45% и радиусом пор $1,4 \text{ мкм}$ $N = 2,35 \cdot 10^6$ пор на 1 см^2 . Для такой губки внутренняя поверхность пор в 632 раза больше ее наружной эмиттирующей поверхности.

Учитывая скорость поступления молекул окиси бария на единицу поверхности вольфрама в зависимости от давления ее паров и других факторов, Броди и Дженкинсом было выведено уравнение для скорости образования бария (m_{Ba}) со всей внутренней поверхности пор губки [Л. 7]:

$$\lg m_{Ba} = 3,5 - 1,99 \left(\frac{10^4}{T} \right). \quad (6-25)$$

Скорость испарения бария только с эмиттирующей поверхности, которая в 632 раза меньше внутренней поверхности, выражается уравнением $\lg m_{Ba} = 6,30 - 1,99(10^4/T)$. Экспериментально найденная скорость испарения соответствует уравнению

$$\lg m_{Ba} = 6,05 - 2,00 \left(\frac{10^4}{T} \right). \quad (6-26)$$

Таким образом, результаты расчета и эксперимента имеют достаточно хорошее совпадение.

На механизм работы катода оказывают влияние факторы, лимитирующие процесс образования свободного бария и его перемещения к эмиттирующей поверхности.

Этими факторами могут быть:

1. Величина равновесного давления паров образовавшегося бария. Например, в случае недостаточной химической активности металла-восстановителя количество образующегося бария и соответственно равновесное давление его паров могут оказаться недостаточными для активирования катода.

2. Скорость диффузии реагирующих компонентов (BaO , W) через прослойки, образовавшиеся из продуктов реакции, скорость диссоциации активного вещества (например, алюмината) и скорость испарения продуктов диссоциации (BaO).

3. Скорость перемещения образовавшегося бария через поры губки к ее поверхности.

Для катодов, губка которых состоит из вольфрама и алюмината бария-кальция или из вольфрама, алюминия и вольфрамата бария-кальция, количество образующегося свободного бария и соответствующее ему равновес-

ное давление паров в зоне реакции (в порах) вполне достаточно для активирования катода, т. е. природа химической реакции не лимитирует образование бария, необходимого для активирования катода. Поэтому скорость образования бария зависит главным образом от кинетических факторов. Влияние этих факторов различно и определяется свойствами губки катода.

1. Катоды с большой пористостью губки (45%) и малой толщиной. У таких катодов удаление образовавшегося бария происходит через толщу губки без задержки, т. е. реакция идет равномерно по всей губке и скорость образования бария пропорциональна ее толщине.

В процессе срока службы у таких катодов наблюдается тенденция к незначительному уменьшению скорости испарения во времени; она заметнее у катодов с большой толщиной губки, что видно на рис. 6-33.

Для катодов такого типа лимитирующим фактором в первые часы их работы является скорость образования окиси бария в результате термической диссоциации алюмината по уравнению (6-17). Однако через некоторое время образуются продукты реакции ($BaWO_4$, $BaAl_2O_4$, Ba_3WO_6 и др.), создающие прослойку между вольфрамом и активным веществом. Тогда фактором, лимитирующим скорость образования бария, становится не диссоциация алюмината, а диффузия окиси бария через прослойку к поверхности вольфрама. Скорость образования окиси бария (dm/dt) для этого случая будет [Л.23]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{c}{a + bm}, \quad (6-27)$$

где m — общее количество испарившейся окиси бария;
 t — время работы катода;

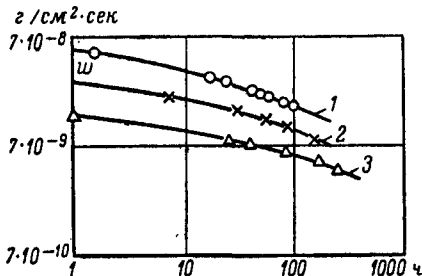


Рис. 6-33. Изменение скорости испарения бария во времени. Пористость губки 45%, температура 1500° К.

Толщина губки: 1 — 2 мм; 2 — 1 мм; 3 — 0,3 мм.

- a — величина, обратно пропорциональная скорости испарения окиси бария с 1 см^2 площади активного вещества;
- b — величина, характеризующая удельное сопротивление перемещению окиси бария через прослойку;
- c — величина, пропорциональная площади внутренней поверхности пор губки и давлению насыщенных паров окиси бария.

Величина $a + bm$ характеризует сопротивление прослойки для окиси бария, диффундирующей от активного вещества к вольфраму.

После интегрирования этого уравнения (при начальных условиях: $m=0$ и $t=0$) графически легко получить зависимость скорости испарения от времени. Эта зависимость выражается прямой линией. Однако линейная зависимость сохраняется лишь в начальный период работы катода.

2. Катоды с малой пористостью (25%) и значительной толщиной губки. У этих катодов через несколько часов работы лимитирующим фактором образования и испарения бария является не скорость испарения окиси бария и диффузии ее через прослойку, как в предыдущем случае, а скорость диффузии бария через поры губки к ее поверхности.

На рис. 6-34 видно, что даже в начальный период работы катода различие в скорости испарения катодов с различной толщиной губки (1 и 2 мм) очень незначительно (испарение не пропорционально толщине губки), чего не наблюдалось у катодов с высокой пористостью губки (45%).

Замедление процесса образования и испарения бария обусловлено, вероятно, задержкой его перемещения в порах вдоль границ между вольфрамом и активным веществом и вдоль пор через многочисленные грани кристаллов активного вещества. Вследствие роста кристаллов активного вещества в процессе работы катода число граней, по которым мигрирует барий к поверхности губки, постепенно сокращается и миграция затрудняется.

В этих катодах, так же как и в катодах с большой пористостью, в первые часы работы реакция образования бария происходит, главным образом, на концах пор (на

поверхности губки). Барий при этом свободно удаляется и скорость его испарения велика. В этот период на скорость испарения влияет также некоторое количество свободной окиси бария, образовавшейся в процессе пропитки катода при высокой температуре. С течением вре-

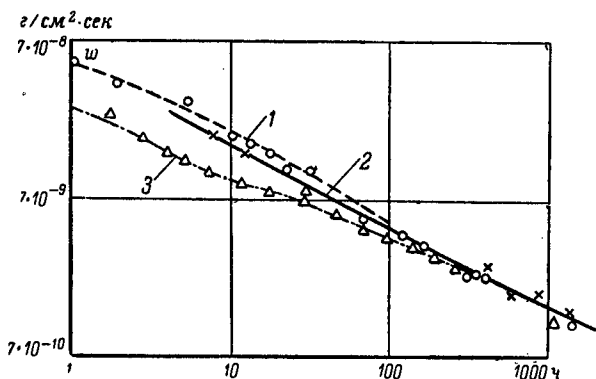


Рис. 6-34. Изменение скорости испарения бария во времени. Пористость губки 25%, температура 1500° К.
Толщина губки: 1 — 2 мм; 2 — 1 мм; 3 — 0,5 мм.

мени зона реакции перемещается в глубину пор губки; у катодов с небольшой пористостью (например, 25%) создается сопротивление перемещению бария к поверхности; это сопротивление растет в процессе работы катода.

Скорость потери бария (dm/dt) можно представить так:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \left(\frac{r}{L} \right) p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}, \quad (6-28)$$

где r — эффективный радиус пор;

L — длина пор;

k_1 — константа, определяющая геометрию пор.

Преобразование этого уравнения дает следующую зависимость

$$dm/dt = (k_3/2t)^{-1/2}.$$

Это уравнение аналогично уравнению, полученному Броди и Дженкинсом [Л. 23]:

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{c}{2b} \right) t^{-\frac{1}{2}}, \quad (6-29)$$

где b — величина, характеризующая сопротивление со-
держимого пор перемещению бария к поверх-
ности губки;

c — величина, пропорциональная сечению пор и
равновесному давлению паров бария.

Следует обратить внимание на то, что в этом урав-
нении в отличие от уравнения (6-27) величины b и c от-
носятся не к окиси бария, а к барию.

В катодах с большой пористостью и сравнительно не-
большой толщиной губки барий не задерживается губ-
кой и легко удаляется. Поэтому падение скорости испа-
рения во времени происходит сравнительно медленно и
не следует закону $t^{-1/2}$. Возможно, что реакция образо-
вания бария не достигает в этом случае равновесия.
У катодов с малой пористостью и значительной толщи-
ной губки уменьшение скорости испарения во времени
происходит значительно быстрее и следует закону $t^{-1/2}$.

Наклон прямых, выражающих зависимость скорости
испарения от температуры, незначительно меняется в те-
чение срока службы катода. При этом энергия актива-
ции изменяется с 3,2 до 3,83 эв (для катодов, пропитан-
ных алюминатом без окиси кальция). Это изменение
можно объяснить тем, что в процессе работы катода
на скорость образования и испарения бария влияют
различные факторы.

В зависимости от изменения свойств губки в про-
цессе работы катода может изменяться и механизм пере-
мещения бария: он может иметь характер как кнудсе-
новского истечения, так и миграции.

Процессы, происходящие на поверхности губки. Часть
бария, поступающего на поверхность губки, частично
испаряется, окисляется кислородом остаточных газов и
подвергается распылению вследствие ионной бомбарди-
ровки. Другая часть бария мигрирует по поверхности
металла, удерживаясь на ней в течение некоторого вре-
мени. Эффективное расстояние миграции бария (l) зави-

сит от коэффициента диффузии (D) и среднего «времени жизни» адсорбированного атома бария (t_0):

$$l = k\sqrt{Dt_0}, \quad (6-30)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

По данным [Л. 24] расстояние миграции бария составляет сотни микрон. Было показано, что это значение завышено приблизительно на порядок [Л. 9].

Полагают, что у прессованных и пропитанных катодов барий расположен не на вольфраме, а на слое кислорода, хемисорбированного на вольфраме [Л. 9].

Броди и Дженкинс показали, что активное вещество, состоящее из основного алюмината бария-кальция, вносит значительную долю в эмиссию катода. Основной алюминат (без кальция) не обладает этим свойством. Эти же авторы показали, что улучшение эмиссионных свойств и уменьшение скорости испарения при применении окиси кальция не обусловлено, как это можно было предполагать, появлением на поверхности вольфрама смешанного слоя бария и кальция. По их предположению в процессе работы катода на поверхности алюмината образуется тонкая пленка окиси кальция, активированная барием. Эта пленка создает препятствие для испарения окиси бария из расположенного под ней алюмината, что приводит к замедлению реакции образования и испарения бария. Положительная роль окиси кальция, по мнению Риттнера, состоит в том, что присутствие ее в алюминате приводит к подавлению отравляющего агента (газа), выделяющегося из катода и дезактивирующего его.

Природа процессов, происходящих на эмиттирующей поверхности прессованных и пропитанных катодов, пока не выяснена окончательно. Высказанные ранее предположения о том, что эти катоды являются металлопленочными эмиттерами, эмиссия которых обусловлена наличием монослоя бария на вольфраме с хемисорбированным кислородом, подвергается серьезному сомнению по следующим причинам:

1. Как было показано, значительный вклад в эмиссию катода вносит алюминат бария-кальция, расположенный на поверхности эмиттера. Кроме того, имеются данные о том, что сам вольфрамат бария при соответствующих

режимах активирования обладает достаточно высокой эмиссионной способностью, от которой в значительной мере зависит эмиссия прессованного вольфраматного катода [Л. 25, 26]. Это говорит в пользу того, что металлическая часть эмиттирующей поверхности катода играет второстепенную роль в механизме эмиссии.

2. Исследования, проведенные с помощью эмиссионного микроскопа, показали, что эмиттирующая поверх-



Рис. 6-35. Эмиссионное изображение поверхности пропитанного алюминатного катода. Прогрев катода при 1200°C , температура наблюдения 910°C .

ность прессованных и пропитанных катодов весьма неоднородна. Так, например, эмиссионное изображение поверхности вольфраматных прессованных катодов имеет активные пятна диаметром около микрона с работой выхода $\phi_i = 2,15\text{—}2,25\text{ эв}$, остальная слабоэмиттирующая поверхность имеет работу выхода $\phi_i = 2,7\text{ эв}$.

Пропитанные катоды с активным веществом, состоящим из алюмината бария-кальция, имеют эмиттирующие пятна с работой выхода $\phi_i = 2,15\text{ эв}$, на которых заметны пятна с особо большой активностью ($\phi_i = 1,7\text{—}1,9\text{ эв}$), слабоэмиттирующие пятна имеют работу выхода $2,7\text{ эв}$. На рис. 6-35 показано эмиссионное изображение такого катода. Пятна с большой эмиссионной способностью

располагаются вокруг пор, заполненных активным веществом.

3. Различие эмиссии в постоянном и импульсном режимах у пропитанных катодов с активным веществом из алюмината бария-кальция больше, чем у металлопленочных катодов.

Эти факты в какой-то степени подтверждают полупроводниковый характер эмиттирующей поверхности металлопористых катодов.

Хотя вопрос о природе пропитанных и прессованных катодов не решен окончательно, можно предположить, что эмиттирующая поверхность катода покрыта более или менее сплошной пленкой полупроводника, состоящей из кристаллитов, активированных барием. Не исключено также, что она представляет собой сложную поверхность, состоящую из полупроводниковой пленки и участков металла, покрытых пленкой бария.

При исследовании металлопористых катодов были получены также данные [Л. 27], подтверждающие влияние хемисорбированного кислорода на работу выхода эмиттирующей поверхности $W-Ba$. При отсутствии кислорода работа выхода эмиттирующей поверхности $W-Ba$ при увеличении концентрации бария монотонно приближается к работе выхода бария; поэтому оптимальное покрытие достигается только при наличии хемисорбированного кислорода.

6-7. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТОДОВ В ПРИБОРАХ

Прессованные и пропитанные катоды предназначены главным образом для отбора с них тока повышенной плотности (более $0,5 \text{ а/см}^2$) в статическом режиме. Их целесообразно применять в том случае, когда оксидные катоды не позволяют получить нужную плотность тока, или в случае значительной бомбардировки, способной разрушить оксидный слой. Кроме того, эти катоды могут быть использованы в разборных электровакуумных приборах, так как они выдерживают многократное воздействие воздуха (например, возможен многократный перенос катодов через воздух без ухудшения их эмиссионных свойств, причем пропитанные катоды лучше выдерживают многократное воздействие воздуха, чем прессованные).

Широкому применению прессованных и пропитанных катодов препятствуют следующие факторы:

1) повышенная рабочая температура катода и повышенная мощность накала подогревателя (по сравнению с оксидным катодом);

2) более высокая, чем у оксидного катода, скорость испарения бария;

3) более сложная технология изготовления катодов и соответственно большая их стоимость.

Режимы работы катодов в приборах. В экспериментальных диодах с охлаждаемыми медными анодами прессованные и пропитанные катоды в статическом режиме позволяют отбирать токи до 10 а/см^2 и в импульсном режиме — до десятков ампер с 1 см^2 . При применении катодов в приборах, как и в случае оксидных катодов, эта плотность тока должна быть уменьшена в 2—2,5 раза. Это обусловлено более сложными условиями работы катода в приборе (большим числом деталей лампы, невозможностью достаточно эффективного обезгаживания и охлаждения электродов и т. д.).

В приборах, как и в экспериментальных диодах, с увеличением эмиттирующей поверхности катода максимально возможная плотность тока, отбираемого с него в статическом режиме, уменьшается. Это явление можно объяснить тем, что с увеличением рассеиваемой на аноде мощности увеличивается выделение газов, отравляющих катод. Даже при сравнительно небольшом нагреве электродов давление газа в приборе резко увеличивается и эмиссия катода падает.

С другой стороны, уменьшение площади эмиттирующей поверхности катода позволяет увеличить плотность отбираемого тока лишь до определенного предела; в том случае, когда поверхность эмиттера слишком мала, она легко отравляется остаточными газами.

Прессованные и пропитанные катоды могут применяться в приборах при отборе тока в статическом режиме от $0,5$ до 6 а/см^2 [Л. 36]. При этом долговечность их в зависимости от плотности тока колеблется от нескольких тысяч до нескольких сотен часов. Известны также пропитанные катоды с небольшой площадью эмиттирующей поверхности, которые позволяют отбирать ток с плотностью, значительно большей 6 а/см^2 , в режиме, близком к насыщению.

Использование таких катодов в статическом режиме представляет определенный интерес при применении их в некоторых приборах СВЧ диапазона. Однако эксплуатация катодов в режиме насыщения или близком к нему встречает весьма серьезные затруднения вследствие недостаточной стабильности их эмиссии. Поэтому применение таких катодов в серийном производстве приборов возможно лишь при выполнении следующих условий: весьма высокого вакуума в приборе, совершенной стабилизации температуры и высокого уровня технологии изготовления электровакуумных приборов и катодов.

Прессованные и пропитанные катоды достаточно широко применяются в ЛОВ, ЛБВ, клистронах, главным образом в статическом режиме при отборе тока плотностью $1-3 \text{ а/см}^2$, причем режим пространственного заряда характеризуется тем, что изменение напряжения накала подогревателя на $\pm 5\%$ от его номинального значения (при температуре катода 1150°C) не должно вызывать колебания тока катода более чем на $5-7\%$ от его значения при номинальном напряжении накала и постоянном анодном напряжении.

Пропитанные катоды применяются также в магнетронах. Сравнение поведения пропитанных и оксидных катодов в магнетронах [Л. 20] показывает, что оксидный катод, обладающий более высоким коэффициентом вторичной эмиссии, работает при небольшой длительности импульсов не хуже, а иногда и лучше, чем пропитанный. Однако при увеличении длительности импульсов магнетрон с пропитанным алюминатным катодом работает более устойчиво, чем оксидный (число искрений меньше, анодный ток более стабилен). При интенсивном искрении и дугообразовании, приводящем к выделению газов, поверхность пропитанных катодов в отличие от оксидных почти не разрушается. Плотность отбираемого тока с пропитанных катодов может достигать нескольких десятков ампер на 1 см^2 при долговечности от нескольких сотен до нескольких тысяч часов. Долговечность определяется главным образом температурой катода и запасом активного вещества в губке. Перегрев катода вследствие электронной бомбардировки ведет к резкому сокращению его долговечности. Обычно температура пропитанных катодов в магнетронах колеблется от 850 до 1000°C . С целью уменьшения искрения и увеличения

долговечности необходим тщательный систематический контроль температуры катода. Для уменьшения напыления бария на анод целесообразно проводить вакуумную обработку катода до его монтажа в прибор.

Несмотря на литературные данные о применении пропитанных катодов в некоторых типах магнетронов, целесообразность этого применения необходимо тщательно исследовать в каждом отдельном случае.

Серьезное влияние на работу приборов (как и в случае применения *L*-катодов) оказывает испарение бария, который конденсируется на электродах прибора и при последующем их разогреве испаряется, вызывая так называемый самопроизвольный рост тока, нарушающий работу прибора (см. § 5-5). При значительном количестве бария и быстром разогреве электродов самопроизвольный рост тока переходит в «бросок», при этом в пространстве между катодом и электродом иногда возникает зеленое свечение вследствие ионизации паровобразного бария. Самопроизвольный рост тока происходит главным образом вследствие компенсации пространственного заряда электронов ионами бария. В том случае, когда рядом с эмиттирующей поверхностью катода находится нагретая до высокой температуры какая-либо металлическая поверхность (молибденовый корпус катода, цилиндр, близкорасположенный к катоду, держатель и т. д.), барий, испаряясь с разогретых электродов (с сетки, анода и т. д.), попадает на эту поверхность и активирует ее; при этом также наблюдается нежелательный рост тока, нарушающий режим работы прибора (паразитная эмиссия).

Вероятность появления самопроизвольного тока возрастает с увеличением температуры катода и повышением анодного напряжения. Самопроизвольный рост тока не наблюдается в том случае, когда электроды прибора имеют температуру ниже 200 или выше 1 000° С.

Иногда «самопроизвольный» ток может быть принят за «нормальный» ток катода. Простой способ, позволяющий установить различие между этими токами, состоит в охлаждении сетки или анода путем снятия с них напряжений. При быстрой подаче напряжения на эти охлажденные электроды «нормальный» ток эмиссии сразу же фиксируется стрелкой амперметра и остается неизменным. При наличии «самопроизвольного» тока стрелка

амперметра по мере разогрева электрода показывает постепенное нарастание тока в течение нескольких секунд, а иногда и переход этого нарастания в «бросок» тока.

С целью устранения паразитной эмиссии с участков катода, которые не должны эмиттировать, и с электродов, на которых конденсируется барий, они могут покрываться специальными антиэмиссионными веществами. В особенности необходима защита от конденсации бария в тех случаях, когда в приборе имеется сетка, расположенная на очень близком расстоянии от катода, например на расстоянии десятков микрон (СВЧ триоды). Достаточно хорошо известное антиэмиссионное вещество — золото — не может быть использовано для нанесения на те участки металлопористых катодов, которые не должны эмиттировать, вследствие его сравнительно низкой температуры плавления. За рубежом в качестве антиэмиссионного вещества применяется карбид молибдена [Л. 30], образующийся нанесением углерода на молибденовую поверхность с последующим прогревом в хорошо очищенном водороде при $1\,700\text{--}1\,800^\circ\text{C}$, а также платина в сочетании с карбидами («К — покрытие»). В настоящее время для подавления эмиссии исследуются карбиды вольфрама, титана, тантала, циркония, силициды молибдена, соединения бора, а также металлы — цирконий, платина и др. Для снижения паразитной эмиссии целесообразно также применять металлопористые катоды с пониженной скоростью испарения.

Причины неудовлетворительной работы прессованных и пропитанных катодов в приборах и их устранение. Иногда прессованные и пропитанные катоды одной партии изготовления, давшие положительные результаты при проверке на эмиссионную способность в диодах, в приборах не обеспечивают ток необходимой плотности. Это может быть вызвано следующими причинами.

1. Катод отравляется газами, выделяемыми либо вследствие разогрева электродов, либо в результате разложения иногда незаметных на глаз твердых загрязнений (окислы, хлористые соединения), находящихся на поверхности электродов.

2. Катоды испорчены до их монтажа в прибор или в процессе монтажа. Причина такой порчи обычно связана с недостаточным знанием свойств прессованных и

пропитанных катодов. Дело в том, что в отличие от оксидных катодов, которые становятся эмиттерами только после разложения карбонатов и активирования образовавшихся окислов в лампе, прессованные и пропитанные катоды после их изготовления являются уже готовыми эмиттерами и содержат активные вещества, которые могут подвергнуться изменениям, при воздействии на них паров воды и двуокиси углерода, содержащихся в воздухе. Поэтому при длительном хранении катодов на воздухе или при воздействии на них органических жидкостей, содержащих воду (спирт, плохо обезвоженный ацетон и др.), активные вещества гидролизуются, при этом поверхность катода тускнеет, а иногда покрывается белым налетом. Гидролиз может произойти также при заварке катодов, помещенных в ампулы, с помощью газовой горелки (без откачки): гидролиз наступает вследствие попадания в ампулу паров воды, образующихся при сгорании газа. Поэтому хранить катоды следует в отпаянных ампулах или в герметически закрытых коробках (банках).

В процессе монтажа возможно загрязнение эмиттирующей поверхности катодов испаряющимся при точечной сварке металлами. Недопустимы также загрязнения, связанные с работой, выполняемой незащищенными руками.

Во время заварки катоды легко могут быть испорчены вследствие окисления металла при нагревании. Обычно заварка приборов производится в атмосфере инертного газа (азот, аргон) или форми́ргаза. Плохая очистка газа может также вызвать окисление губки катода. При значительном содержании в инертном газе паров воды возможен гидролиз активного вещества, который ускоряется в том случае, если катод нагрет выше 50°C . Этот гидролиз легко устраняется тщательной очисткой газа от паров воды и предохранением катода от нагрева.

3. Катод не активизируется вследствие нарушения его теплового режима. Подобное нарушение вызывается обычно различными отклонениями в размерах держателей катода (увеличение теплоотвода), изменениями коэффициентов излучения деталей катода и т. д. Поэтому необходимы систематический контроль температуры катода в пушке.

Конечно, недостаточная эмиссионная способность катодов может быть вызвана и нарушением технологии их изготовления или загрязнением катодных материалов. К этим нарушениям относятся: недостаточно полная пропитка губки активным веществом, ошибки в температуре спекания прессованных катодов (пониженная температура спекания, при которой активное вещество не расплавляется).

Однако, как показала практика, эти нарушения наблюдаются сравнительно редко.

Одним из надежных способов выяснения причин плохой работы прессованного или пропитанного катода в приборе является перенос его в стандартный диод и активирование по известному режиму.

Для успешного производства и применения прессованных и пропитанных катодов (так же как и других типов катодов) большое значение имеет систематический контроль исходных материалов, операционный и межоперационный контроль технологических процессов, а также наличие тщательно продуманной и научно обоснованной документации.

6-8. ПОЛЫЕ КАТОДЫ

Устройство полого катода. Полые катоды могут представлять интерес для практики, так как они позволяют получать пучки электронов большой плотности. Кроме того, они интересны с теоретической точки зрения потому, что механизм их работы существенно отличается от механизма работы других термокатодов. Однако до настоящего времени эти катоды не нашли достаточно широкого применения.

Полый оксидный катод представляет собой полость с отверстием, изготовленную из никеля или его сплавов, покрытую эмиттирующим веществом (обычно окислами щелочноземельных металлов). Для нагрева катода применяется подогреватель, расположенный снаружи полости. На рис. 6-36 показан один из наиболее простых вариантов полого катода. Этот катод мало пригоден для практических целей [Л. 31]. Исследование катодов с полостями другой геометрической формы (рис. 6-37) показало, что некоторые из них (трапециевидный катод с продольными щелями, катод в форме пирамиды, раз-

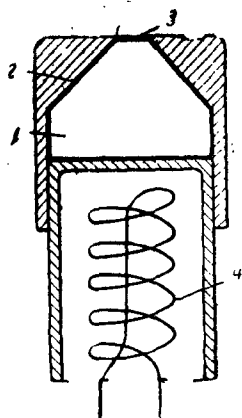


Рис. 6-36. Полый катод.

1 — камера катода; 2 — оксидное покрытие; 3 — отверстие; 4 — подогреватель.

деленной перегородкой, и катод треугольной формы) обладают положительными свойствами.

Известен также металлопористый полый катод (рис. 6-38), обладающий высокой эмиссионной способностью.

Катод представляет собой вольфрамовый пористый цилиндр, пропитанный алюминатом бария-кальция. Цилиндр помещен в молибденовый корпус, в камере которого находится подогреватель с металлическим наполнителем. С целью предотвращения эмиссии с участков молибденового корпуса, расположенных в одной плоскости с отверстием, они покрывались антиэмиссионным веществом.

Свойства полых катодов. Рабочая температура оксидных полых катодов обычно равна $850-900^{\circ}\text{C}$. Обезгаживание и активирование их требуют большей затраты времени, чем обычных оксидных катодов. Это связано с трудностью удаления газов из полости через сравнительно небольшое отверстие и с замедлением электролитиче-

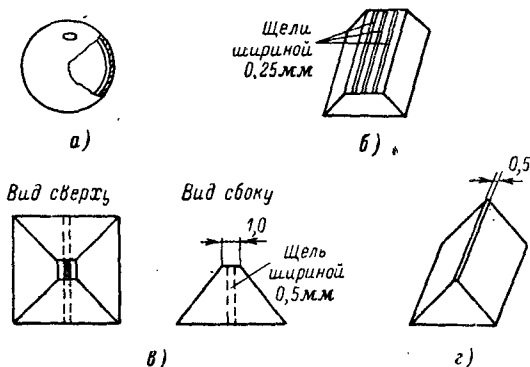


Рис. 6-37. Полые катоды различной геометрической формы.

а — сферическая форма; б — трапецевидная; в — пирамидальная; г — треугольная.

ских процессов активирования вследствие слабого проникновения поля внутрь полости.

Вольт-амперные характеристики (рис. 6-39) и кривые зависимости анодного тока от температуры у полого катода значительно отличаются от таковых для других катодов. При небольших значениях анодного напряжения ток изменяется в соответствии с законом степени $3/2$, затем наступает насыщение (незначительный изгиб характеристики). Эти участки характеристики связаны с наличием на краях отверстия осадка активного вещества, испарившегося из полости. После насыщения ток линейно возрастает с увеличением анодного напряжения. При дальнейшем увеличении напряжения иногда образуется газовый разряд (участок характеристики на рис. 6-39, показанный пунктирной линией),

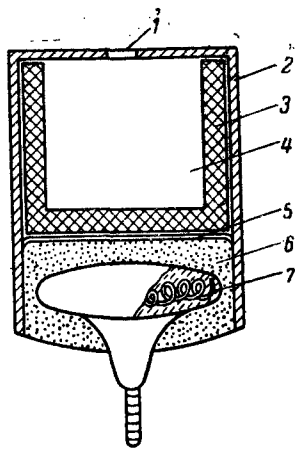


Рис. 6-38. Полый металлопористый катод.

1 — отверстие; 2 — молибденовый керн; 3 — вольфрамовая губка, пропитанная алюминатом бария-кальция; 4 — полость; 5 — молибденовая перегородка; 6 — наполнитель подогревателя; 7 — подогреватель.

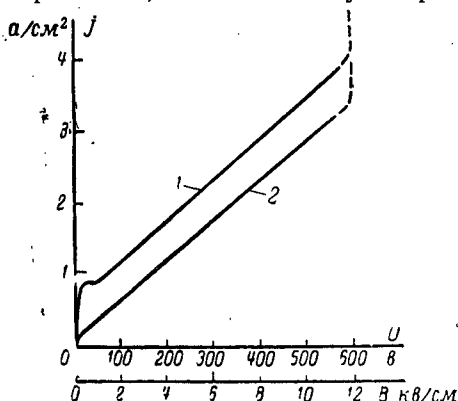


Рис. 6-39. Вольт-амперные характеристики полого катода.

j — плотность тока в статическом режиме; U — напряженность поля, кВ/см ; 1 — после 240 ч работы; 2 — после 770 ч.

сопровождаясь резким увеличением тока; при этом возникает поток положительно заряженных ионов (свещающийся пучок в промежутке между катодом и анодом). Образование разряда зависит от напряженности поля и давления паров активного вещества.

Через некоторое время после начала работы катода вольт-амперная характеристика незначительно перемещается вниз. На нижней кривой, как видно

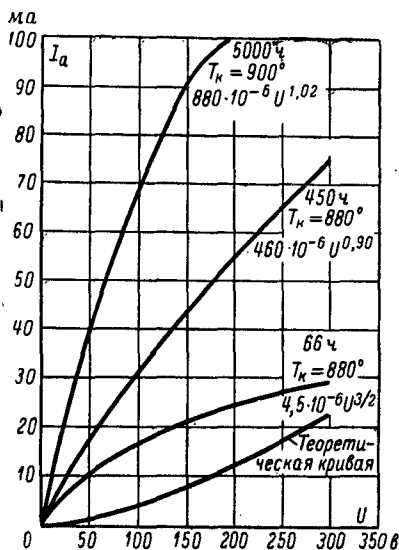


Рис. 6-40. Зависимость тока от анодного напряжения для полого катода, имеющего полость пирамидальной формы (статический режим).

значений (рис. 6-40). На рис. 6-40, кроме кривых, снятых после различного срока службы катода, приведена для сравнения теоретическая кривая. Такое изменение характеристик во времени объясняется медленным активированием катодов.

Интенсивная ионная бомбардировка в этом случае, вероятно, отсутствовала.

Зависимость тока эмиссии полого катода от температуры показана на рис. 6-41, где приведено семейство вольт-амперных характеристик, снятых при различных значениях температуры.

На нижней кривой, как видно на рис. 6-39, участок, соответствующий изменению тока по закону степени $3/2$, и участок насыщения исчезают. Автор работы [Л. 32] объясняет это явление разрушением микроскопического осадка, находящегося на краях отверстия, ионной бомбардировкой. Описанное явление смещения вольт-амперной характеристики не наблюдалось другими исследователями; например, Финк показал [Л. 31], что во время срока службы катода характеристики перемещались не вниз, а вверх, т. е. в область больших

Ток эмиссии полого катода можно рассматривать как бы состоящим из двух компонентов. Первый компонент быстро растет с ростом напряжения и вскоре достигает насыщения. Этот компонент, вероятно, определяется наличием микроскопического осадка активного вещества на краях отверстия. Роль этого осадка отмечалась ранее в ряде работ [Л. 33, 34]. Второй компонент обусловлен отбором тока с внутренних участков полости.

Вольт-амперные характеристики полых катодов зависят от формы полости и отверстия. Эта зависимость обусловлена степенью проникновения поля к внутренним участкам полости катода. Катод с пирамидальной формой полости позволяет отбирать ток с большей поверхности, чем катод с трапециевидной формой. Еще более благоприятные условия для проникновения поля и отбора тока имеются у полого катода, имеющего треугольную

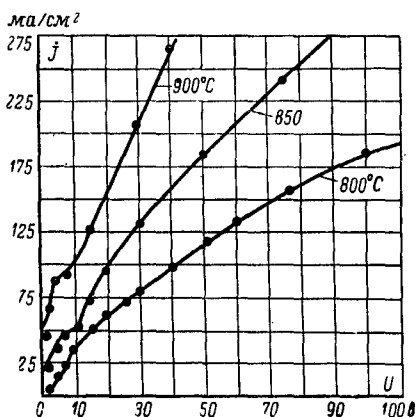


Рис. 6-41. Вольт-амперные характеристики полого катода, снятые при различной температуре.

форму полости; расположение эквипотенциальных линий поля для этого катода и для катода с круглым поперечным сечением полости показано на рис. 6-42. Сравнение эквипотенциальных линий, соответствующих изменению потенциала на 2 и 5%, показывает, что у катода, имеющего треугольную форму полости, проникновение поля происходит более глубоко по сравнению с катодом, имеющим полость с круглым поперечным сечением. Вольт-амперные характеристики полых катодов различной формы приведены на рис. 6-43.

С полых катодов возможен отбор тока в статическом режиме до 10 а/см^2 при $850\text{—}900^\circ \text{С}$. В импульсном режиме (при малом коэффициенте заполнения) плотность тока достигает нескольких десятков ампер на 1 см^2 . Металлопористый полый катод, показанный на рис. 6-38,

позволяет отбирать в статическом режиме при $1150—1200^{\circ}\text{C}$ ток плотностью до 50 а/см^2 . На рис. 6-44 приведена его вольт-амперная характеристика. Такой полый катод обладает большей эмиссионной способностью и большей устойчивостью к ионной бомбардировке, чем оксидный полый катод, но потребляемая им мощность нагрева больше, чем у последнего.

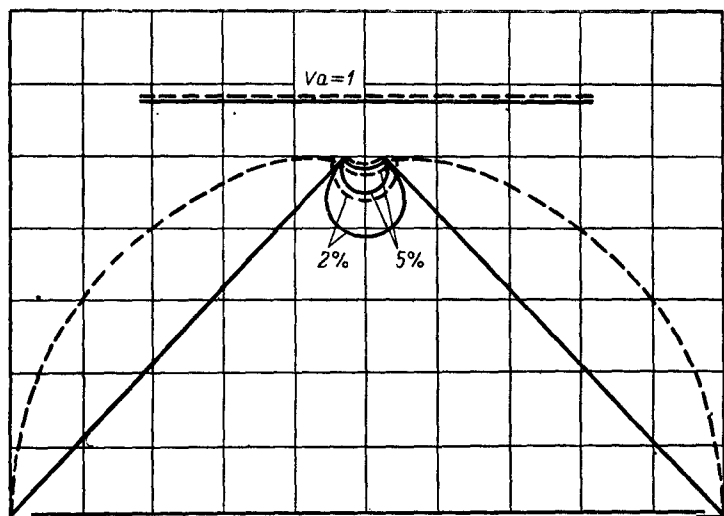


Рис. 6-42. Сравнительное распределение эквипотенциальных линий поля для круглого и треугольного поперечных сечений полости катода.

Сведения о долговечности полых катодов различны. При температуре $850—900^{\circ}\text{C}$ в статическом режиме катоды могут работать до 1000 ч при плотности тока $5—10\text{ а/см}^2$ [Л. 32, 35]. По другим источникам [Л. 31] долговечность катодов достигает нескольких тысяч часов. Металлопористые полые катоды испытывались на долговечность до 500 ч .

Полые катоды пока не нашли достаточно широкого применения в электровакуумных приборах. Известно, что у полого катода с круглым отверстием при некотором анодном напряжении пучок электронов становится полым. Такой пучок электронов большой плотности, ограниченный аксиальным магнитным полем, может

быть использован в СВЧ приборах. Однако приложенное магнитное поле снижает ток катода [Л. 33].

Механизм эмиссии полого катода. Механизм работы полого катода недостаточно изучен. В некоторых исследованиях было показано [Л. 31, 32], что быстрый рост потенциала не позволяет удалиться электронам на зна-

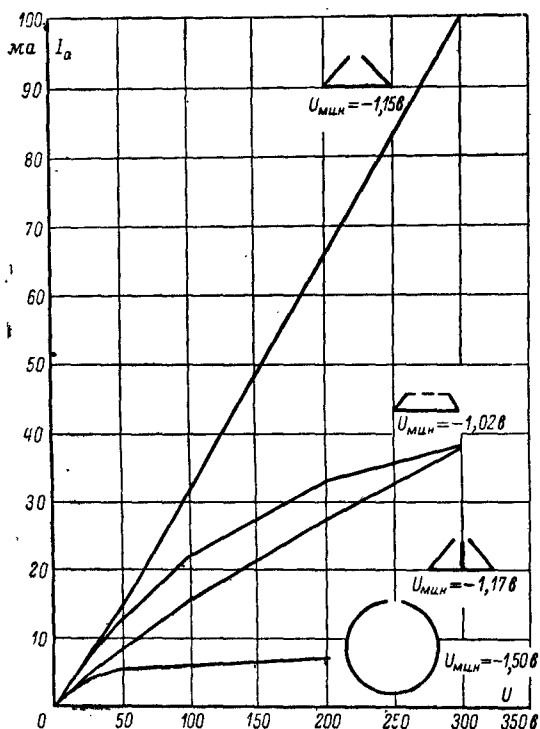


Рис. 6-43. Вольт-амперные характеристики полых катодов с различной формой полости.

чительное расстояние от стенок полости. По мере удаления от поверхности стенок плотность заряда электронного облака убывает, достигая наименьшего значения в центре полости. На рис. 6-45 показано распределение потенциала внутри полости. При значительной плотности тока эмиссии электронный газ сосредоточен на малом расстоянии от поверхности стенок полости (например, при плотности тока, равной десяткам ампер на 1 см^2 , он

расположен на расстоянии долей микрона). При уменьшении плотности тока это расстояние увеличивается (оно не зависит от формы полости и от расстояния между ее стенками). Таким образом, лишь немногим электронам удастся выйти за пределы узкой полосы и проникнуть в центральную область полости. Например, как показал Дружинин, при расстоянии между стенками по-

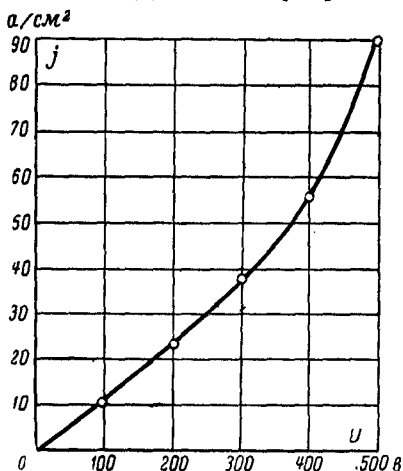


Рис. 6-44. Вольт-амперная характеристика металлопористого пропитанного полого катода.

составляет лишь $1,63 \text{ мкА/см}^2$. При наличии внешнего поля и даже при условии его проникновения в полость плотность тока с полых катодов обычных размеров невозможно значительно повысить за счет имеющих в полости электронов. Лишь в том случае, когда размер «камеры» очень мал (порядка микрон) и соизмерим с расстоянием, на котором расположен минимум потенциала, электроны могут заполнить всю полость и при наличии внешнего поля в этом случае возможен отбор тока не только со стенок полости, но и непосредственно из ее объема.

Отбор тока с полого катода при достаточно большом потенциале анода происходит главным образом со стенок внутренней поверхности полости, расположенной в непосредственной близости к отверстию, и со стенок

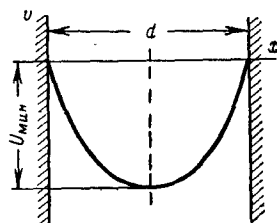


Рис. 6-45. Распределение потенциала (ϕ) между стенками полости катода при максвелловском распределении электронов по скоростям.

$U_{\text{мин}}$ — минимум потенциала; d — расстояние между стенками щели.

лости 1 см и температуре 887°C ток в центральной части полости

образующих само отверстие. С этой части катода отбирается ток, ограниченный температурой. Существенное влияние на эмиссию в этом случае оказывает осевшее на стенках отверстия активное вещество. С других, более удаленных от отверстия участков внутренней поверхности, где интенсивность поля значительно меньше, отбирается ток эмиссии, ограниченный пространственным зарядом; при дальнейшем увеличении напряжения и эти участки (в отличие от еще более удаленных) начинают работать в режиме насыщения. Таким образом, полный ток эмиссии полого катода состоит из тока, ограниченного температурой, и тока, ограниченного пространственным зарядом. Эффективная поверхность виртуального катода при увеличении напряжения непрерывно смещается в объем полости. При этом смещении происходит увеличение рабочей части поверхности внутренних стенок и соответственно увеличивается ток.

При рассмотрении механизма работы полого катода следует также учитывать влияние положительно заряженных ионов, вызывающих компенсацию пространственного заряда. Образование ионов внутри полости из паров активного вещества вследствие ионизации его электронами маловероятно. По-видимому, ионизация происходит вследствие соударения атомов активного вещества с ионами, проникающими в полость из внешнего пространства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леви, Сб. «Оксидный катод», под редакцией Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 344—349.
2. Колпола и Юз., Сб. «Эффективные термокатоде», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 371—374.
3. Губер и Фрейтаг, Сб. «Оксидный катод», под редакцией Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 377—387.
4. Мельников А. И., Морозов А. В., Попов Б. Н., Маклаков А. А., Прессованные катоды на основе алюминатов и вольфраматов бария-кальция, Известия АН СССР, серия физическая, 1958, т. XXII, стр. 613—621.
5. Мельников А. И., Морозов А. В., Попов Б. Н., Маклаков А. А., Радиотехника и электроника, 1958, т. III, № 3, стр. 322—328.

6. Venema A., Hughes R., Corbòla P., Levi R., Phil. Tech. Rev., 1957, 19, p. 177.

7. Броди Д., Джекинс Р., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 359—370.

8. Риттнер Е., Ратледж В., Алерт Р., Сб. «Эффективные термокатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 320.

9. Дружинин А. В., Радиотехника и электроника, 1962, т. VII, № 9, стр. 1547—1555.

10. Маклаков А. А., Остапченко Е. П., Журнал структурной химии, 1960, т. 1, № 2, стр. 378—382.

11. Маклаков А. А., Мельников А. И., Морозов А. В., Остапченко Е. П., Авторское свидетельство № 131346, 1959, Бюллетень изобретений, 1960, № 17.

12. Броди Д., Дженкинс Р., Сб. «Эффективные термокатоды», вып. II, Госэнергоиздат, 1960, стр. 330—332.

13. Дадли К., Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 289—296.

14. Выслужил А., Сборник работ электровакуумного института, Прага, 1958.

15. Бейкер, Гейнс, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, Москва, 1963, стр. 9—15.

16. Jenkins R. and Trodden W., The Poisoning of Impregnated Cathodes, J. Electron and Control, 1959, 7, № 5, 393.

17. Попов Б. Н., Гугнин А. А., Радиотехника и электроника, 1958, т. III, вып. 8, стр. 1024—1030.

18. Вагн, Дадли, Лесниинский, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 270—273.

19. Торопов Н. А., Галахов Ф. Я., Доклады АН СССР, 1952, т. 82, № 1.

20. Purf G., Zstchr. f. Physikalische Chemie, 1961, Bd 35, 9, S. 1133—1138.

21. Rooksby H., Steward E., J. Appl. Phys., 1951, 22, p. 538.

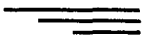
22. Coyle M., Watts B., Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, p. 351.

23. Brodie J., Jenkins R., Trodden W., J. Electr. Contr., 1959, 6, p. 149.

24. Rittner E., Ahlert R., Rutledge W., J. Appl. Phys., 1957, 28, 2, p. 156.

25. Мельников А. И., Морозов А. В., Соболевская Р. Б., Шульман А. Р., Физика твердого тела, 1960, т. II, стр. 704—708.

26. Капица М. Л., Мельников А. И. и др., Радиотехника и электроника, 1958, т. III, вып. 8, стр. 1010—1016.

27. Д ю б у а Б. Ч., П о п о в Б. Н., «Радиотехника и электроника», 1960, т. V, вып. 8, стр. 1233.
28. H u b e r H., Mikrowellenröhren, Braunschweig, 1960, S. 560—580.
29. Ф и с т е р, Электронные сверхвысокочастотные приборы со скрещенными полями, Изд-во иностранной литературы, 1961, стр. 113—125.
30. R i t t n e r E., L e v i R., J. Appl. Phys., 1962, 33, 7, p. 2336.
31. Ф и н к, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 237—249.
32. S a n d e r A., Emission from Miniature Hollow Cathodes, Proc. IRE, 1961, 108, pt B, 37, p. 90—96.
33. П у л К., Эмиссия полых катодов, Сб. «Эффективные терموкатоды», Госэнергоиздат, 1960, вып. II, стр. 247—253.
34. Д у б и н и н а Е. М., П ы т ь е в а М. Б., О некоторых особенностях электронной эмиссии полых катодов, Радиотехника и электроника, 1960, т. 5, № 8, стр. 1261—1266.
35. H a w k i n s P., T h o r p J., Natur, 1956, 178, p. 380.
36. H u b e r H., Microwave Tube Techniques in Europe, Le Vide, 1958, 77, p. 220.
37. A f f l e c k J. H., Proc. 6th Nat. Conf., 1963, № 4, p. 193.
- 

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

КЕРМЕТКАТОДЫ

Кроме прессованных и пропитанных вольфрамо-бариевых металлопористых катодов, описанных в предыдущей главе, известны прессованные и пропитанные металлопористые катоды с вольфрамовой (реже — молибденовой) губкой, в которых в качестве активного вещества используется окись тория или металлический торий. Такие вольфрамо-ториевые металлопористые катоды имеют значительно более высокую рабочую температуру, чем вольфрамо-бариевые катоды ($1350—1700^{\circ}\text{C}$ вместо $1150—1200^{\circ}\text{C}$ у вольфрамо-бариевых катодов), и находят в связи с этим применение почти исключительно в магнетронах, т. е. там, где в силу специфических условий работы (электронная бомбардировка) катод может нагреваться до высокой температуры даже при выключенном подогревателе.

Прессованные катоды на основе окиси тория изготавливаются методами металлокерамики, т. е. путем прессования смеси компонентов катода и спекания полученной заготовки в защитной или восстановительной среде при высоких температурах. Поэтому такие катоды часто называют керамометаллическими или керметкатадами.

По сравнению с обычными ториевооксидными катодами, состоящими из металлической подложки и нанесенного на нее покрытия из окиси тория, керметкатоды обладают следующими важными преимуществами:

1. Более гладкой поверхностью и большей механической прочностью, в связи с чем керметкатод меньше подвержен искрению.

2. Большим запасом активного вещества и более благоприятным его распределением (на большой глубине в порах), благодаря чему скорость его распыления и испарения меньше, а долговечность катода больше.

7-1. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРМЕТКАТОДОВ

Для изготовления керметкатодов применяется смесь тонкоразмолотых исходных компонентов активного вещества, металлического компонента, образующего губку, и восстановителя. Последним часто является само вещество губки. К исходным компонентам предъявляются требования:

1. Высокая температура плавления, отсутствие разложения и возгонки при спекании ($1700\text{--}1800^\circ\text{C}$).

2. Низкое давление паров при рабочей температуре катода.

3. Устойчивость к воздействию атмосферы.

4. Малое газовыделение при рабочих условиях в вакууме.

5. Достаточно высокая электропроводность (для материала губки).

6. Пригодность для процессов металлокерамики: способность к тонкому измельчению, прессуемость, спекаемость, неспособность образовывать с другими компонентами эвтектические соединения, устойчивость к действию восстановительной среды во время спекания.

Было проведено исследование пригодности для изготовления керметкатодов большого количества тугоплавких (с точкой плавления выше 1800°C) материалов [Л. 1]. В результате выбор вначале был остановлен на окиси тория и молибдене, так как металлокерамика на основе молибдена оказалась наиболее термостойкой, а это важно в случае использования катодов прямого нагрева. В дальнейшем было признано целесообразным использовать катоды косвенного нагрева и заменить молибден вольфрамом, поскольку у последнего при рабочей температуре катода упругость паров ниже.

Для изготовления катода [Л. 1, 2] тонкие (величина зерна $5\text{--}10\text{ мкм}$) порошки вольфрама ($75\text{--}65\%$ по весу) и окиси тория тщательно перемешиваются в шаровой мельнице. К чистоте исходных материалов предъявляются высокие требования. Так, например, содер-

жание каждой из возможных примесей в вольфраме: кремния, магния, марганца, железа и кальция не должно превосходить 0,001%. В таких же количествах допускаются загрязнения и в окиси тория: алюминий, кальций, железо, магний, кремний [Л. 3, 4].

Из смеси, засыпанной в разборную прессформу, прессуются при давлении от 300 до 12 000 кг/см² (в зависи-

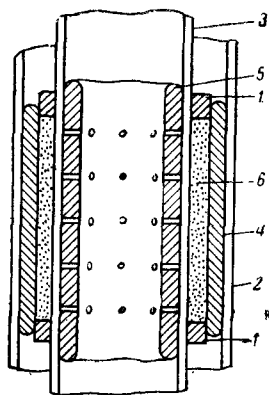


Рис. 7-1. Оправка для гидростатического прессования цилиндров кермет-катодов.

1 — резиновые пробки; 2 — внешний резиновый цилиндр; 3 — внутренний резиновый цилиндр; 4 — матрица; 5 — внутренний перфорированный цилиндр; 6 — прессуемая смесь.

мости от размера частиц смеси и назначения катода) заготовки в виде полых цилиндров. Для лучшей пропрессовки заготовки прессование осуществляется с обоих ее концов, однако и при этом средняя часть цилиндра пропрессовывается слабее концевых частей. Применяется также способ гидростатического прессования цилиндрических заготовок для керметкатодов [Л. 5]. На рис. 7-1 изображена оправка, с помощью которой осуществляется прессование в гидростатической бомбе при давлении 1 000—3 000 кг/см². Преимуществом этого способа является равномерность прессования, недостатком — невозможность достигнуть высоких удельных давлений (не более 3 000—6 000 кг/см²). Полученные заготовки спекаются в восстановительной атмосфере в течение

времени от нескольких минут до нескольких часов при температуре от 1 500 до 2 200°С в зависимости от размеров частиц исходных компонентов, давления прессования и требований к прочности и эмиссионной способности катодов.

После спекания заготовки приобретают необходимую прочность и могут быть использованы в качестве катода. В случае, если к катоду предъявляются строгие требования на допуски в размерах, заготовки изготавливаются с соответствующими припусками (усадка при спекании составляет 7—9%, считая за исходные размеры керамики соответствующие размеры прессформы) и до-

водятся до нужных размеров путем шлифовки и полировки. Полученная таким образом керамическая катодная гильза соединяется с молибденовыми наконечниками с помощью припоев или сварки. После этого катоды могут монтироваться в прибор.

При соотношении компонентов 30% (весовых) окиси тория и 70% вольфрама (или молибдена) удельное сопротивление керамического материала гильзы составляет примерно $0,05 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 1700°C . Такое сопротивление уже позволяет использовать гильзу в качестве катода прямого накала. При меньшем содержании окиси тория сопротивление керамики становится настолько малым, что применение прямого накала для разогрева катода становится практически невозможным. Температурный коэффициент сопротивления керамики имеет положительный знак. Сопротивление керамики может варьироваться в весьма широких пределах изменением соотношения компонентов, давления и температуры спекания.

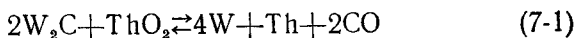
Устойчивость гильзы из керамики к тепловым ударам весьма высока. Так, она легко выдерживает без разрушения тысячи циклов нагрева до рабочей температуры и полного охлаждения. Однако при испытании прямонакальных катодов выяснилось, что долговечность их невелика вследствие перегорания гильзы у положительного полюса (при питании постоянным током). Это явление объясняется выделением (вследствие электролиза окиси тория) на конце керамики кислорода и окислением ее металлического компонента [Л. 5]. Металлический торий, выделяющийся при электролизе, распределяется по всему объему керамики, но его концентрация особенно велика у отрицательного полюса. Вследствие этих процессов сопротивление керамики падает и становится неодинаковым в разных ее частях, локализуясь преимущественно в тонком кольцевом слое у положительного полюса. Температура в этом слое резко повышается и происходит его выгорание. В случае применения для питания накала переменного тока долговечность несколько увеличивается. Однако и при этом сопротивление катода не остается стабильным, что затрудняет использование прямонакальных катодов в магнетронах. Все это заставило перейти к косвенному нагреву керметкатодов с помощью вольфрамовых спира-

лей [Л. 3, 5] или электронной бомбардировки [Л. 4]. Так как перепад температуры между поверхностью катода и подогревателем обычно бывает не менее 600—700° С, то вольфрамовая спираль керметкатада имеет весьма высокую рабочую температуру. В большинстве случаев выход керметкатада из строя, наблюдающийся при испытаниях его на долговечность, связан с перегоранием подогревателя.

При использовании керметкатада в магнетроне проблема увеличения долговечности подогревателя не стоит столь остро, поскольку рабочая температура катода в режиме генерации поддерживается нагревом его за счет обратной электронной бомбардировки, и подогреватель включается на полную мощность только во время запуска прибора.

Керамика с большим содержанием окиси тория (25—35%), необходимая для изготовления прямоканального катода, имеет тот существенный недостаток, что скорость испарения тория и окиси тория с такого катода велика и зачастую при этом магнетроны выходят из строя вследствие появления на их ламелях толстого слоя продуктов испарения с катода. Применение косвенного подогрева керметкатада, при котором величина удельного сопротивления материала катодной гильзы не имеет такого значения, как в случае прямого накала, позволило уменьшить содержание окиси тория в керамике до 2—4% [Л. 3, 6]. Катоды с такой керамикой имеют значительно меньшую скорость испарения и лучшую стойкость к пробоям. Однако долговечность их оказалась незначительной. Причиной этого является то, что запас активного вещества, т. е. окиси тория, поставляющей на поверхность катода металлический торий, в тонком приповерхностном слое керамики (несколько десятков микрон) быстро истощается во время работы катода. Поступление на поверхность катода тория из глубоко лежащих слоев происходит недостаточно интенсивно вследствие малой концентрации в керамике окиси тория и большого сопротивления диффузии тория на поверхность со стороны вышележащих слоев. С целью исключить эти неблагоприятные факторы было решено ввести в состав керметкатада восстановитель. В качестве восстановителя был испытан карбид вольфрама W_2C [Л. 2]. Однако карбид вольфрама оказался непригодным для

указанной цепи, поскольку в результате реакции восстановления



выделяется газообразный продукт, что нежелательно при применении катода в вакуумных приборах. Для уменьшения газовой выделенности окись тория в таких катодах была заменена сначала торием, а затем (с целью предотвращения окисления на воздухе тория во время приготовления смеси и ее прессования) — гидридом тория. Катоды состава: гидрид тория — карбид вольфрама — вольфрам (весовое соотношение 0,5:10:89,5) изготавливаются такими же методами, как и обычные кермет-катоды, за исключением того, что спекание производится при несколько более высокой температуре — 2 300—2 400° С [Л. 7]. Предполагается, что во время спекания катода гидрид тория разлагается с выделением водорода, а торий частично вступает в реакцию с карбидом вольфрама с образованием карбида тория. Гидрид тория был получен путем прокаливания порошка тория в атмосфере сухого водорода при 800—1 000° С медленного охлаждения и последующего прокаливания в атмосфере инертного газа.

Известны кермет-катоды, в которых в качестве активного вещества применена не окись тория, а окислы некоторых других редкоземельных металлов. Описаны катоды, изготовленные с применением окислов лантана, гадолиния, неодима или смесей некоторых из них [Л. 6]. С целью уменьшить искрение катода при наличии в нем соединений, содержащих кислород, был применен гидрид лантана вместо окиси лантана. В некоторых композициях, применяемых для изготовления таких катодов, содержался также восстановитель. Как и в случае катодов с окисью тория, восстановитель вводился тогда, когда содержание активного компонента, т. е. окисла редкоземельного металла (или смеси окислов), не превышало 4%. В качестве восстановителей были испытаны бор, нитрид бора, гексаборид лантана, углерод, титан, гидрид титана, кремний. Титан и гидрид титана оказались непригодными для этой цели, так как снижали эмиссионную способность катодов. Наилучшие результаты были получены с бором.

7-2. ПРОПИТАННЫЕ ВОЛЬФРАМО-ТОРИЕВЫЕ КАТОДЫ

С целью уменьшения газовыделения вольфрамо-ториевого катода [Л. 4, 8, 10] представляется рациональным изготовление и использование катода с вольфрамовой губкой, пропитанной металлическим торием. Помимо незначительного газовыделения, дополнительным преимуществом такого катода является возможность регулировать в широких пределах пористость губки, а следовательно, и скорость испарения тория. По первоначальному варианту [Л. 8] на танталовую или вольфрамовую трубку (молибденовая не годится, так как она разрушается под воздействием тория [Л. 9]) наносится слой из суспензии вольфрамового порошка, замешанного на биндере с этиловым спиртом. Затем трубка отжигается в вакууме при $1900\text{--}1950^\circ\text{C}$. В результате на подложке образуется губка с пористостью около 35%. После этого на губку наносится суспензия из порошка тория и производится отжиг в вакууме при $1670\text{--}1700^\circ\text{C}$, во время которого торий плавится и впитывается в губку. Затем заготовка доводится до нужных размеров путем шлифовки. Полученные таким способом катоды дают в стационарном режиме при рабочей температуре 1600°C ток эмиссии порядка $2\text{--}3\text{ а/см}^2$, однако скорость испарения с них тория чрезмерно велика. Это объясняется большими размерами пор губки, получающейся при этом способе ее изготовления, а также наличием в ней трещин, кратеров и других дефектов.

С целью исключить эти недостатки был предложен другой способ [Л. 10] изготовления пропитанного вольфрамо-ториевого катода, согласно которому губка из вольфрамового порошка прессуется в виде цилиндра в специальной прессформе. После предварительного отжига в водороде при 950°C цилиндр обрабатывается механически (проточка, шлифовка) с доведением его размеров до нужных величин. Обработанный цилиндр надевается на вольфрамовую трубку, которая служит керном катода, и отжигается при $2250\text{--}2300^\circ\text{C}$ в вакууме. При этом цилиндр спекается и плотно садится на керн. После этого губка пропитывается в вакууме (при 1850°C) торием. Такой катод обладает значительно меньшей скоростью испарения тория, чем катод, полученный по предыдущему способу.

7-3. АКТИВИРОВАНИЕ КЕРМЕТКАТОДОВ

В отличие от катодов с покрытием из окиси тория вольфрамо-ториевые металлопористые катоды для достижения начального состояния активности не требуют какой-либо специальной обработки с целью активирования. Обычно бывает достаточно прогреть катод до полного обезгаживания при температуре, несколько большей (на 5—6%) его рабочей температуры, чтобы получить с него ток термоэлектронной эмиссии, достаточный для запуска магнетрона.

Согласно сложившимся к настоящему времени представлениям вольфрамо-ториевый металлопористый катод относится, вероятно, к пленочным катодам. Это предположение наиболее оправдано в отношении керметкатодов с большим содержанием (96—98%) вольфрама, у которых поверхность состоит почти исключительно из металла. В этом случае механизм действия и природа эмиттирующей поверхности близки к тем, которые имеют место у катодов из торированного или торированно-карбидированного вольфрама. По-видимому, торий при этом располагается на слое хемисорбированного на поверхности вольфрама кислорода [Л. 2]. Однако при значительном содержании в металлокерамике неметаллической компоненты эмиссионные свойства катода будут определяться в основном этой компонентой, являющейся в активном состоянии полупроводниковым эмиттером. В случае оксидноториевого керметкатада этим эмиттером будет окись тория, активированная металлическим торием.

На рис. 7-2 приведены графики зависимости эмиссии керметкатодов различного состава (спеченных при 1800°C) от процентного содержания в них неметаллических компонентов [Л. 6]. На рисунке видно, что эмиссия керметкатодов увеличивается по мере повышения содержания в них неметаллического компонента.

В случае пропитанного вольфрамо-ториевого катода металлический торий, образующий при работе катода пленку на его поверхности, диффундирует из глубины пор, где он находится так сказать «в готовом виде», т. е. в элементарном состоянии. Для полного активирования этого катода достаточно прогреть его в приборе в течение нескольких минут при 1650°C . У прессованных ка-

тодов торий (или иной редкоземельный металл) содержится в порах губки в виде соединения (обычно окисла). Для активирования катода в этом случае необходимо выделить торий из соединения. Выделение небольших количеств тория, обеспечивающих начальную активность катода, имеет место, вероятно, еще в процессе его спекания за счет реакции восстановления окиси тория

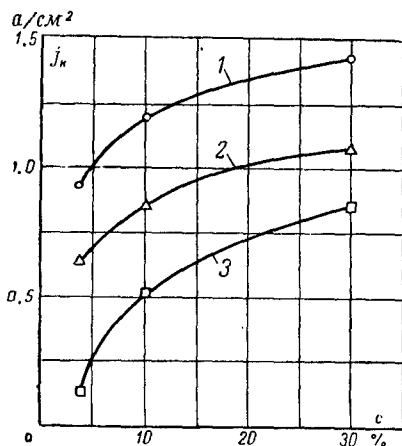


Рис. 7-2. Зависимость плотности тока керметкатодов разного состава от содержания (с) неметаллических компонент. Температура катодов 1300°С.

1—La₂O₃; 2—LaH₃; 3— $\frac{3}{4}$ Gd₂O₃ + $\frac{1}{4}$ La₂O₃.

вольфрамом или восстановителем, который вводится в катодную массу. Начальная активность прессованного вольфрамо-ториевого катода недостаточна для обеспечения рабочего режима магнетрона, но достаточна для его запуска.

Полное активирование катода осуществляется путем нагрева его до температуры 1400—1500°С и отбора тока эмиссии. При этих условиях процесс длится 100—200 ч. При повышении температуры до 1900°С время активирования сокращается до нескольких минут. При активировании в режиме генерации маг-

нетрона, т. е. при наличии обратной электронной бомбардировки катода, процесс протекает (при температуре катода 1400°С) в течение нескольких часов [Л. 3].

При активировании керметкатада, изготовленного с применением гидрида тория и карбида вольфрама [Л. 7], свободный торий образуется во время прогрева катода в вакууме при температуре 1200÷1600°С, вероятно, вследствие разложения карбида тория, образовавшегося при спекании катода в процессе его изготовления.

В случае катода, изготовленного с применением металлического тория и прокаленного затем в водороде [Л. 4] для перевода тория в гидрид тория и повышения

этим стабильности катода на воздухе, свободный торий образуется при разложении гидрида тория во время прогрева и обезгаживания катода в вакууме.

7-4. СВОЙСТВА КЕРМЕТКАТОДОВ

В табл. 7-1 приведены данные по эмиссионным свойствам катодов, полученные при испытании их в диодах. При той же температуре в магнетронах (в режиме генерации) эти катоды способны дать гораздо больший ток полной эмиссии (термоэлектронной плюс вторичной электронной). Например, в импульсных магнетронах возможен отбор суммарного тока плотностью 15 а/см^2 при 1300°С (ток термоэлектронной эмиссии при этом не достигает и $0,5 \text{ а/см}^2$ [Л. 3]).

Таблица 7-1

Эмиссионные свойства керметкатодов различного состава

Катод	Температура, °С	Эмиссия, а/см^2		φ , эВ	A , $\text{а/см}^2 \cdot \text{град}^2$	Источник
		импульсный режим	статистический режим			
$\text{ThH}_2 + \text{W}_2\text{C} + \text{W}$ (0,5% : 10% : 89,5%)	1 700	—	—	2,5	2,5	[Л. 8]
$\text{W} + \text{ThO}_2$ (96% : 4%)	1 500	0,8	—	2,2	0,3	[Л. 3]
	1 600	2,0	—	—	—	То же
$\text{W} + \text{ThO}_2 + \text{B}$ (95% : 4% : 1%)	1 370	—	0,4	—	—	[Л. 6]
$\text{W} + \text{ThO}_2 + \text{B}$ (97,5% : 2% : 0,5%)	1 370	—	0,4	—	—	То же
$\text{W} + \text{La}_2\text{O}_3$ (70% : 30%)	1 300	—	1,4	—	—	" "
$\text{W} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (70% : 30%)	1 300	—	0,5	—	—	" "
$\text{W} + \text{Gd}_2\text{O}_3$ (70% : 30%)	1 400	—	0,4	—	—	" "
$\text{W} + \left(\frac{3}{4} \text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{La}_2\text{O}_3 \right)$ (70% : 30%)	1 400	—	0,86	—	—	" "
$\text{W} + \text{Th}$ (пропитанный)	1 600	—	2—3	—	—	[Л. 9, 11]

Долговечность керметкатодов при испытании их в диодах составляет несколько тысяч часов. На рис. 7-3 приведены графики испытания на долговечность керметкатодов различного состава [Л. 6]. Наилучшие результаты

по стабильности тока эмиссии с течением времени были получены на катодах с 4 и 2% окиси тория с бором в качестве восстановителя и на катодах с 30% гидрида лантана. Однако для применения в магнетронах из этих двух более пригодным оказался катод с окисью тория, поскольку скорость испарения с него значительно мень-

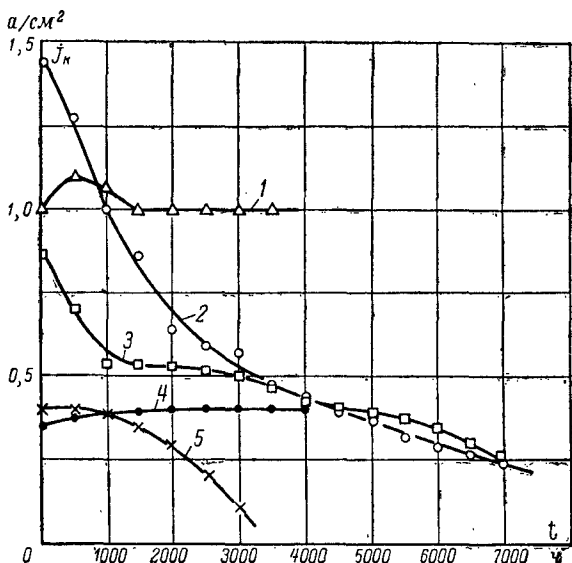


Рис. 7-3. Графики испытания на долговечность в диодах керметкатодов различного состава.

1 — 30% LaH_2 + 70% W, яркостная температура катода 1300° C;
 2 — 30% La_2O_3 + 70% W, яркостная температура катода 1300° C;
 3 — 30% ($\frac{3}{4}$ Gd_2O_3 + $\frac{1}{4}$ La_2O_3) + 70% W, яркостная температура катода 1400° C; 4 — 4% ThO_2 + 1% B + 95% W, яркостная температура катода 1370° C; 5 — 4% Gd_2O_3 + 1% B + 95% W, яркостная температура катода 1400° C.

ше, а эмиссия вполне достаточна для нормальной работы магнетрона. Как показал опыт, для устойчивой работы магнетрона в большинстве случаев катод должен давать ток термоэлектронной эмиссии порядка всего 0,5 а/см² [Л. 6]. В связи с этим для использования в магнетронах пригодны также катоды, показавшие при испытании на долговечность значительное падение тока с течением времени при условии, что он сохранился на уровне 0,5 а/см². Так катоды с окисью лантана и окисью

гадолиния (рис. 7-3) оказались также пригодными для использования в магнетронах, несмотря на значительное падение тока эмиссии во время испытаний на долговечность в диоде.

Вторичная электронная эмиссия керметкатада состава: 70% вольфрама и 30% окиси тория исследована

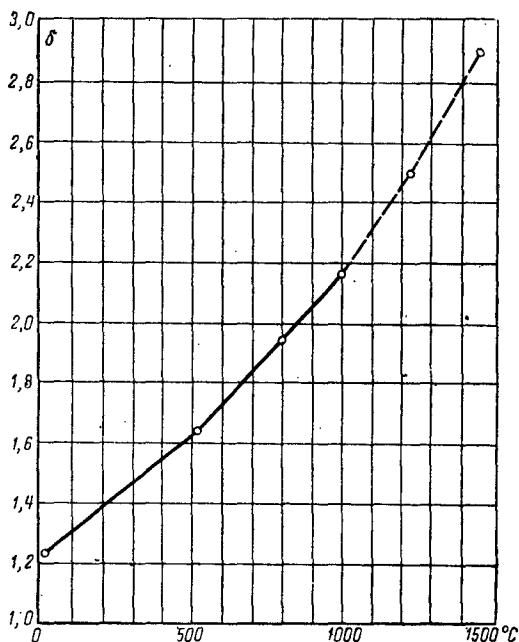


Рис. 7-4. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии керметкатодов от температуры (яркостной).

в работе [Л. 11]. Коэффициент вторичной электронной эмиссии этого катода при скорости первичных электронов 900 в равен примерно 1,2 и растет с увеличением температуры катода (рис. 7-4).

Исследована также зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии керметкатада от воздействия на него различных газов [Л. 11].

На рис. 7-5 приведена зависимость δ катода, имеющего температуру 850° С, от времени при различных дав-

лениях окиси углерода. Как видно из рисунка, окись углерода начинает заметно отравлять катод при давлении порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

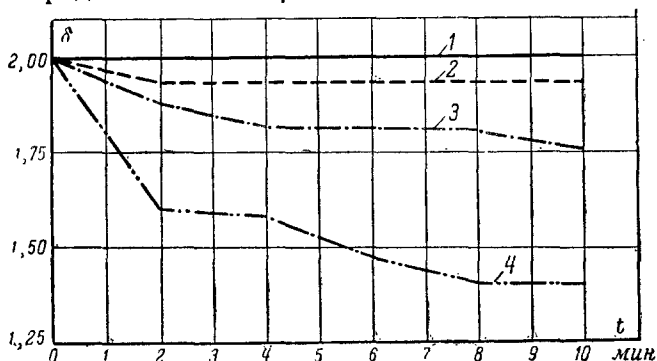


Рис. 7-5. Отравляющее действие на керметкатод окиси углерода при разных ее давлениях. Температура катода 850°C .

1 — давление окиси углерода $2,0 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; 2 — давление окиси углерода $1,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.; 3 — давление окиси углерода $6,0 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.; 4 — давление окиси углерода $1,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Метан и азот при давлениях до $(2-5) \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. не оказывают никакого действия на свойства катода при его температуре от комнатной до 1500°C .

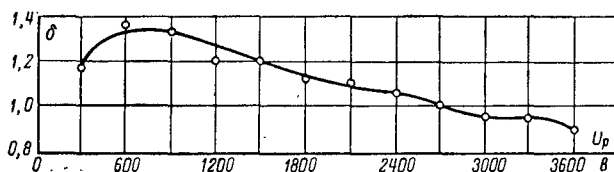


Рис. 7-6. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии торированного вольфрама от скорости первичных электронов U_p .

Для того чтобы иметь представление о вторичной электронной эмиссии керметкатада с содержанием окиси тория 2—4%, были определены значения δ торированного вольфрама, содержащего 2% окиси тория, при различных скоростях первичных электронов (рис. 7-6). Исследована также вторичная электронная эмиссия керметкатодов на основе платины и различных окислов.

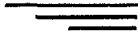
Максимальные значения δ таких катодов, содержащих 70% платины, оказались равными: для окиси алюминия — 1,3, для окиси магния — 1,45 и для окиси тория — 1,57. Коэффициент вторичной эмиссии катода с окисью алюминия не изменяется при его нагревании до 900°С, а затем резко падает [Л. 11].

Приведенные выше свойства керметкатодов в сочетании с их высокой устойчивостью к электронной бомбардировке и искрению привели к тому, что в некоторых типах магнетронов их применение стало преобладающим.

Применение этих катодов в импульсных магнетронах позволило резко повысить их мощность при одновременном увеличении длительности и частоты повторения импульсов [Л. 4-7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Cronin L. J., American Ceramic Society Bulletin, 1951, 30, 234.
2. Fan H. Y., J. Appl. Phys., 1949, 20, 7, 682.
3. Кронин, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, Изд-во иностранной литературы, 1957, стр. 433.
4. Lea-Wilson C. P., J. of Electronics, 1956, 1, № 5, 529.
5. Okress E. C., Gleason C. H., White R. A., Hayler, IRE Trans., 1957, v. ED-4, № 2, p. 161.
6. Дадли и Лесенский, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 250.
7. Sackinger J. P., Foreman R. J., Military Systems Design, 1959, 3, 310.
8. Goldwater D. L., Danforth W. E., Proc. 3rd Nat. Conf. on Tube Techniques, 1958.
9. Дас, Техника электронных ламп, Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 280.
10. Goldwater D. L., Danforth W. E., Proceedings of the 4th Nat. Conf. on Tube Techniques, 1959.
11. Dudley K. and Driscoll T., Proceedings of the 6th Nat. Conf., September 1962, 147.



ГЛАВА ВОСЬМАЯ

БОРИДНЫЕ КАТОДЫ

8-1. СВОЙСТВА БОРИДОВ

Бор, азот, кремний, углерод образуют с металлами переходных¹ групп соединения, которые не подчиняются законам химической валентности и по многим свойствам напоминают металлы. Все эти соединения получили общее название: металлоподобные. Исследование эмиссионных свойств металлоподобных соединений показало, что некоторые из них могут быть использованы в качестве источников электронов. К числу таких соединений следует отнести в первую очередь гексабориды редкоземельных и щелочноземельных металлов, а также некоторые дибориды [Л. 1, 2, 3].

Эмиттеры на основе боридов имеют, как правило, высокую рабочую температуру и сравнительно низкую экономичность, но все-таки они представляют значительный интерес благодаря устойчивости к отравлению остаточными газами.

Свойства боридов определяются особенностями строения кристаллов. Они имеют кристаллические структуры, в которых бор образует связи в виде цепочек, двухмерных слоев или трехмерных каркасов. Соединения MeB_2 имеют структуру гексагональной сетки (рис. 8-1). Металлическая решетка накладывается гексагональными слоями, в пустотах между которыми расположены атомы бора. Атомы бора образуют пло-

¹ Переходными называются такие металлы периодической системы элементов, у которых происходит достройка внутренних электронных оболочек атома. Это группы элементов с порядковыми номерами 21—28, 39—46, 57—78, 89—92.

ские сетки с гексагональными ячейками или слегка гофрированные слои, представляющие собой сетки того же типа, что и первые, но с дополнительными атомами бора в центре некоторых ячеек. Соединения типа MeB_6 образуются щелочноземельными и редкоземельными металлами и торием. Вид такой решетки представлен на рис. 8-2. Атомы бора образуют октаэдры по одному на каждую вершину куба, образованного металлическими атомами. Октаэдры связаны своими вершинами, образуя гомеоплярную решетку с координационным числом 5. Атомы металла имеют координационное число 24.

Бориды являются тугоплавкими, труднолетучими и химически стойкими веществами. Температура плавления гексаборидов лежит в интервале $2\,100\text{--}2\,600^\circ\text{C}$, а у диборидов достигает $3\,200^\circ\text{C}$. Характерной особенностью боридов является присущая им большая твердость, которая может быть объяснена наличием громадных сил сцепления в кристаллах. Эти соединения трудно поддаются холодной обработке обычными способами.

Большинству боридов присущи ярко выраженные металлические свойства: они имеют металлический блеск, хорошо проводят электрический ток, причем температурный коэффициент сопротивления у них положителен, как у металлов [Л. 4]. На рис. 8-3 показано изменение удельного сопротивления для некоторых боридов в зависимости от температуры. Из всех боридов наибольшим сопротивлением обладают гексабориды кальция, стронция и бария. Проводимость этих боридов мала благодаря тому, что оба валентных электрона металла уходят на образование решетки бора. У гексаборидов металлов, имеющих три валентных электрона, третий валентный электрон обеспечивает проводимость. Наибольшей проводимостью обладают гексабориды четырехвалентных металлов, таких как Pb , Ce и другие.

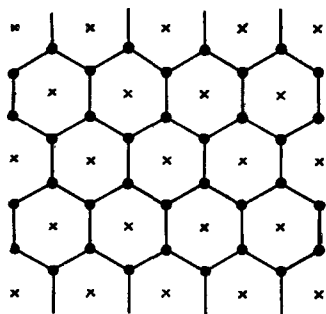


Рис. 8-1. Структура MeB_2 .

Металлические свойства рассматриваемых соединений подтверждаются измерениями эффекта Холла, проведенными на гексабориде лантана. Штабик из гексабо-

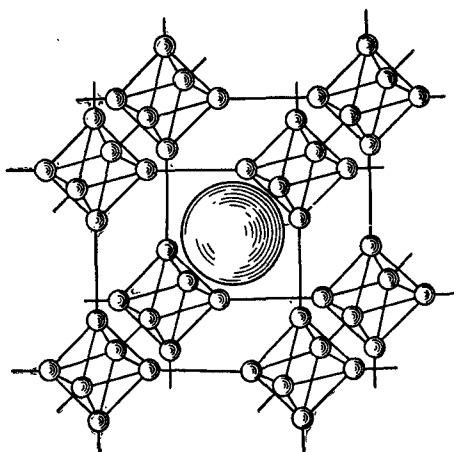


Рис. 8-2. Структура MeB_6 .

рида лантана, спеченный в вакууме, имел удельное сопротивление $\rho = 57 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$, а коэффициент Холла $R = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ в} \cdot \text{см}/\text{с} \cdot \text{гс}$. Подвижность носителей тока равна $13,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$. На один моль LaB_6 прихо-

$\text{мком}/\text{см}$

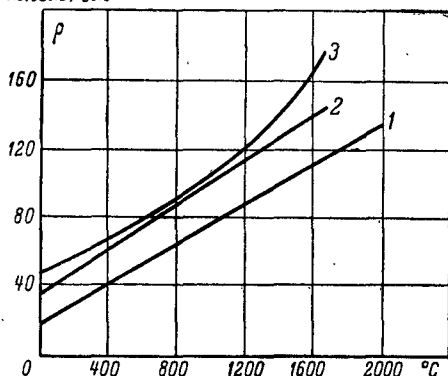


Рис. 8-3. Зависимость удельного сопротивления от температуры для LaB_6 (1), CeB_6 (2) и PrB_6 (3).

дится $6,4 \cdot 10^{23}$ носителей или один свободный электрон на каждый атом лантана. Клемм и другие [Л. 5], изучая магнитные свойства гексаборида лантана, обнаружили, что эффективная валентность лантана равна трем.

Вблизи абсолютного нуля почти все исследованные бориды переходят в сверхпроводящее состояние.

Химически бориды, как правило, устойчивы по отношению к воздействию большинства минеральных кислот даже при нагревании. Исключениями являются концентрированная азотная кислота, смесь азотной и плавиковой кислот и царская водка, которые легко разлагают бориды. Расплавленные щелочи, бисульфаты и карбонаты щелочных металлов разрушают бориды и используются для их растворения [Л. 6].

Кислород на холодные бориды не воздействует. Гексабориды начинают окисляться при нагревании на воздухе при температуре $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Дибориды еще более стойки против окисления.

В термодинамическом отношении бориды более устойчивы, чем карбиды, поэтому при контакте с бором карбиды разрушаются с образованием боридов соответствующего металла. В то же время бориды при нагревании вплоть до температуры плавления не взаимодействуют с углеродом. Азот при высокой температуре разлагает бориды с образованием нитрида бора и соответствующего металла [Л. 7].

При высокотемпературной обработке не все бориды одинаково устойчивы. Бориды металлов шестой группы периодической системы элементов (хрома, молибдена и т. д.) испытывают фазовые превращения при нагревании их в вакууме и устойчивы только в определенном интервале температуры.

При нагревании в контакте с металлами и многими тугоплавкими соединениями бориды разлагаются, при этом бор из решетки боридов диффундирует в металл и располагается в междоузлиях его решетки, образуя низшие бориды и сплавы. Обследовано большое количество систем боридов — тугоплавкий металл или его соединение [Л. 6, 8]. Наиболее активными из боридов по отношению к металлам являются гексабориды. При помощи рентгеноструктурного анализа доказана диффузия бора не только из гексаборидов, но и из диборидов. Например, если привести в соприкосновение с TaB_2 ме-

галлийский тантал при температуре 1 500° С, то бор начинает переходить из решетки диборида в тантал. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока все междузлия металла не будут заполнены бором или пока не будет использован весь бор. Скорость протекания диффузии в случае диборидов меньше, чем в случае гексаборидов.

Таблица 8-1

Эмиссионные константы боридов

Соединение	Работа выхода φ_0 , эв	$\varphi_T = \varphi_0 + \frac{d\varphi}{dT} T$	Коэффициент вторичной эмиссии δ	Коэффициент излучения ξ_λ , $\lambda=0,65$ мкм
ScB ₆	2,96	$2,96+2,3 \cdot 10^{-4} T$	0,58	0,6
YB ₆	2,22	$2,22+2,18 \cdot 10^{-4} T$	1,0	0,5
LaB ₆	2,68	$2,68+1,4 \cdot 10^{-4} T$	0,95	0,7
CeB ₆	2,59	$2,59+2,3 \cdot 10^{-4} T$	0,68	0,68
PrB ₆	3,46	$3,46+2,5 \cdot 10^{-4} T$	0,8	0,67
NdB ₆	3,97	$3,97+1,6 \cdot 10^{-4} T$	0,8	0,64
EuB ₆	4,9	—	—	—
GdB ₆	2,05	$2,05+4,0 \cdot 10^{-4} T$	0,8	0,67
TbB ₆	3,26	—	—	—
DyB ₆	3,53	$3,53+1,5 \cdot 10^{-4} T$	0,8	0,7
HoB ₆	3,42	$3,42+1,6 \cdot 10^{-4} T$	0,7	0,7
ErB ₆	3,37	$3,37+2,3 \cdot 10^{-4} T$	—	0,7
TuB ₆ + TuB ₄	3,38	—	—	—
YbB ₆	3,13	$3,13+3,0 \cdot 10^{-4} T$	—	0,7
LuB ₆	3,0	$3,0+1,6 \cdot 10^{-4} T$	0,8	0,7
ThB ₆	2,92	$2,92+2,0 \cdot 10^{-4} T$	—	0,7
BaB ₆	3,45	$3,45+7,5 \cdot 10^{-5} T$	—	—
SrB ₆	2,67	$2,67+2,5 \cdot 10^{-4} T$	—	—
ZrB ₂	3,67	$3,67+2,0 \cdot 10^{-4} T$	0,85	0,76
CrB ₂	3,36	—	0,77	0,77
TiB ₂	3,88	—	0,82	0,69
VB ₂	3,95	—	0,8	0,7
MnB ₂	4,14	—	—	0,77

В настоящее время исследованы эмиссионные свойства гексаборидов почти всех редкоземельных и щелочноземельных элементов, тория, а также некоторых диборидов переходных металлов [Л. 1, 2, 8, 9]. Эмиссионные константы некоторых из этих соединений приведены в табл. 8-1. Сопоставление данных, приведенных в таблице, дает возможность выделить наиболее перспективные вещества. Среди гексаборидов редкоземельных металлов таким веществом является гексаборид ланта-

на. Что касается гексаборидов иттрия и гадолиния, то, несмотря на невысокие значения Ричардсоновской работы выхода, плотность тока эмиссии в области высоких температур для этих соединений меньше, чем для гексаборида лантана. На рис. 8-4 приведены для сравнения эмиссионные характеристики гексаборидных и некоторых других высокотемпературных катодов. Данные.

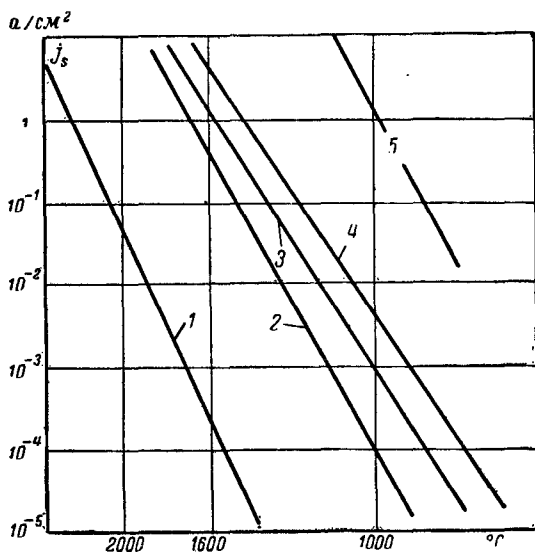


Рис. 8-4. Эмиссионные характеристики различных высокотемпературных катодов.

1 — вольфрам; 2 — торированный вольфрам; 3 — окись тория; 4 — гексаборид лантана; 5 — L-катод.

табл. 8-1 и рис. 8-4 свидетельствуют о том, что по эмиссионным свойствам гексаборид лантана в области высоких температур превосходит все другие известные типы высокотемпературных катодов.

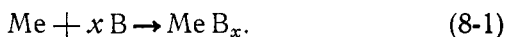
Среди диборидов переходных металлов лучшими эмиссионными свойствами обладает борид хрома CrB_2 . Однако работа выхода диборидов значительно выше, чем гексаборидов, поэтому они не нашли широкого применения в качестве термокатодов электронных приборов.

Для изготовления катодов чаще всего применяется в настоящее время гексаборид лантана, в связи с чем и свойства его изучены наиболее полно. На примере гексаборида лантана ниже будет описана техника изготовления боридных катодов и особенности их применения.

8-2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭМИТТИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Бориды с давних пор служили предметом кристаллографических исследований, поэтому существует несколько различных достаточно хорошо разработанных способов их получения. Этому вопросу посвящена обширная специальная литература, обзор которой можно найти в работах [Л. 10, 11]. Мы же здесь остановимся на некоторых простейших способах, которые могут быть легко осуществлены при помощи несложного оборудования.

Синтез из элементов. Взаимодействие протекает следующим образом:



Реакция может осуществляться как в жидкой, так и в твердой фазе. Проведение реакции в жидкой фазе путем расплавления спрессованной смеси порошков бора и металла не дает возможности получения достаточно чистых боридов определенного фазового состава. Поэтому этот способ не нашел широкого применения.

Процесс образования боридов при спекании спрессованных порошков бора и металла применяется достаточно часто. Этот метод наиболее прост в технологическом отношении и дает возможность получать наиболее чистые продукты.

Стехиометрические количества исходных продуктов в виде порошков тщательно перемешиваются и прессуются в брикеты. Спрессованные брикеты прокаливаются в водороде для предварительного спекания и затем отжигаются в вакууме до полного прохождения реакции. В случае приготовления гексаборида лантана отжиг производится при температуре около 1600°C в течение 2—3 ч.

Термическое восстановление смеси окислов металла и бора алюминием, кальцием, магнием, кремнием или углеродом. Этот способ применяется достаточно часто. Для ряда боридов, например для гексаборида кальция, он

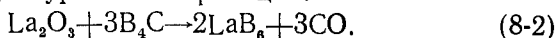
является оптимальным [Л. 12]. Однако бориды, полученные по этому методу, как правило, требуют дополнительной вакуумно-термической очистки.

Осаждение из газовой фазы. Способ заключается в осаждении из газовой фазы при совместном восстановлении летучих галоидных соединений бора и металла на горячей металлической подложке. Возможности этого метода ограничены, так как мал выход готового продукта.

Взаимодействие металла или окисла металла с карбидом бора. Метод предложен для получения гекса- и тетраборидов щелочно- и редкоземельных металлов [Л. 11]. Способ экономичен и удобен для получения боридов достаточной степени чистоты. Основным достоинством его является относительно малая стоимость исходных материалов. Для улучшения фазового состава получаемого продукта иногда рационально в шихту добавлять окись бора или избыток окиси лантана. Как правило, это бывает вызвано присутствием избыточного углерода в карбиде бора.

Рассмотрим реакцию получения гексаборида лантана [Л. 13].

В качестве исходных материалов выбирается: окись лантана, прокаленная на воздухе с целью удаления паров воды и углерода, и карбид бора, полученный горячим прессованием смеси аморфного бора и ламповой сажи. Порошки этих веществ берутся в количествах, соответствующих уравнению реакции:



Шихта тщательно перемешивается и просеивается через сито. Затем из подготовленной шихты прессуются брикеты, которые загружаются в графитовый тигель, служащий одновременно и нагревателем вакуумной печи. В печи создается вакуум порядка 10^{-1} — 10^{-2} мм рт. ст.

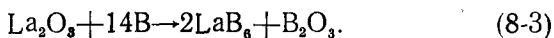
Реакция образования борида лантана начинается при температуре 1300°C . Однако скорость ее при этой температуре незначительна. Установлено, что оптимальной температурой проведения реакции является 1600°C . При дальнейшем увеличении температуры уменьшается процент выхода борида и, кроме того, возможно образование побочных продуктов, таких, как карбид лантана.

на. О времени окончания реакции судят по изменению давления в печи. Прекращение газоотделения свидетельствует об окончании реакции. Брикеты борида лантана тщательно растираются в агатовой или яшмовой ступке и разделяются при помощи сит на различные фракции.

Качество полученного борида контролируется химическими и рентгенографическими методами. Химическим анализом, кроме содержания бора и лантана, определяют содержание связанного и свободного углерода. Качество гексаборид лантана, как эмиттера, в значительной степени зависит от количества связанного углерода. Углерод в связанном состоянии — это чаще всего карбид лантана LaC_2 . Он неустойчив, на воздухе реагирует с влагой и легко разлагается при нагревании в вакууме. Количество карбида в гексабориде лантана не должно превышать 0,2%. При обнаружении в бориде больших количеств карбида лантана его следует промыть в слегка подогретой дистиллированной воде. Карбид лантана разлагается с выделением углеводородов (в основном ацетилена) и окиси лантана. Окись лантана хорошо растворяется в соляной кислоте, которая не действует на борид лантана. Остатки кислоты отмываются многократной промывкой в дистиллированной воде. Порошок бориды высушивается в сушильном шкафу, растирается в ступке и просеивается через сито для удаления крупных частичек.

Этот метод чаще других применяется для изготовления гексаборидов редкоземельных элементов, однако он не лишен недостатков. Самым важным из них является то, что образованию гексаборидов сопутствует образование карбидов редкоземельных элементов. Источником углерода является карбид бора и графитовый нагреватель, в котором производится прокалка шихты.

Ниже описывается видоизменение вакуумно-термического способа получения гексаборидов, которое позволяет избежать образования карбидов благодаря исключению источников углерода из зоны реакции [Л. 14]. Реакция проводится по схеме



Вместо карбида бора применяется аморфный бор с небольшим содержанием кристаллической фазы. Бор

не должен содержать посторонних примесей, особенно металлического характера, так как в этом случае возможно образование сопутствующих боридов.

Вследствие малого удельного веса потери бора при приготовлении шихты и прессовании штабиков могут быть значительными. На практике лучше брать шихту с избытком бора, тем более, что из готового продукта

Таблица 8-2

Физические свойства гексаборида лантана

Свойство	Величина	Источник
Молекулярный вес	203,84	—
Плотность, г/см ³ :		
рентгеновская	4,71	[Л. 13]
пикнометрическая	4,76	[Л. 13]
Теплота образования, ккал/моль	112	[Л. 13]
Скрытая теплота испарения, ккал/моль	167	[Л. 1]
Теплоемкость, ккал/г·град	0,137	[Л. 6]
Температура плавления, °С	2 200	[Л. 1]
Коэффициент термического расширения	$4,9 \cdot 10^{-6}$	[Л. 13]
Удельное электросопротивление плотного образца, мком·см	15,0	[Л. 6]
Термический коэффициент сопротивления, 10 ² /град	0,268	[Л. 6]
Термо-э. д. с., мкв/град	0,1	[Л. 6]
Коэффициент Холла, $\times 10^4$ см ³ /к	—4,96	[Л. 6]
	—7,7	[Л. 1]
Магнитная восприимчивость	Диамагнитный	[Л. 28]
Микротвердость, кг/мм ²	2 770	[Л. 13]

он легко удаляется декантацией. Отсутствие углерода в шихте позволяет повысить температуру реакции. Процесс может проводиться при температуре 1 900° С в высокочастотной вакуумной печи с танталовым нагревателем.

Как уже упоминалось выше, качество полученного гексаборида лантана определяется при помощи рентгеноструктурного анализа (решетка кубическая с параметром $a=4,15 \text{ \AA}$) и визуальным осмотром. Порошок должен иметь однотонный пурпурно-вишневый цвет без включений бирюзового и серого цвета.

Основные физические свойства гексаборида лантана приведены в табл. 8-2.

Исходным материалом для приготовления катодов служит порошок, полученный одним из описанных выше способов. Из порошка гексаборида лантана катод может быть приготовлен двумя способами:

- а) нанесением порошка на металлическую подложку;
- б) прессованием катода нужной формы.

8-3. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГЕКСАБОРИДОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

Выбор материала подложки. Рабочая температура боридных катодов выбирается так, чтобы получить максимальный ток эмиссии при минимальной скорости испарения вещества катода и обычно лежит в интервале $1\,400\text{—}1\,650^\circ\text{C}$. Очевидно, что в качестве материала подложки для таких катодов могут быть использованы только тугоплавкие металлы.

Как уже указывалось, при контакте боридов с металлами в области высоких температур происходит разрушение боридов. Тугоплавкие металлы обладают разной степенью активности по отношению к боридам. В порядке возрастания степени активности их можно расположить в следующий ряд: Ta, Mo, W, Th, Re, Ir, Pt.

Платина и иридий интенсивно взаимодействуют с гексаборидом лантана при температуре порядка $1\,500^\circ\text{C}$. Взаимодействие сопровождается плавлением, вероятно, вследствие образования эвтектики с более низкой температурой плавления. Рений, торий и вольфрам взаимодействуют с гексаборидом лантана при той же температуре, но с меньшей скоростью, чем платина и иридий. Менее других взаимодействует с боридом молибден и тантал. Именно эти металлы (особенно тантал) обычно применяются в качестве материала подложки для боридных катодов.

Там, где это возможно, целесообразно применять в качестве подложки графит, так как он совершенно не разрушает борид. Можно частично защитить борид от взаимодействия с металлом подложки, заранее карбидируя или борируя последний. Частичное борирование или карбидирование мало эффективно, так как вследствие большой подвижности атомов бора диффузия его из бориды в подложку будет продолжаться, правда, бо-

лее медленно. Полное карбидирование или борирование материала подложки исключает диффузию, но при этом ухудшаются механические свойства подложки.

Обследование большого количества материалов для выявления степени их активности по отношению к боридам позволило найти такие соединения, которые относительно слабо взаимодействуют с боридами вплоть до температуры плавления. Одним из таких соединений является дисилицид молибдена MoSi_2 , который представляет собой порошок, обладающий металлической проводимостью, приобретающий при расплавлении серебристо-серый цвет с характерным металлическим блеском. Температура плавления MoSi_2 — $2\,020^\circ\text{C}$. При плавлении дисилицид молибдена хорошо сцепляется с металлическими подложками, образуя промежуточные соединения. Покрытые дисилицидом молибдена танталовые подложки не разрушаются в контакте с боридами в течение длительного времени.

Твердые, хрупкие порошки боридов плохо припекаются к металлическим подложкам, поэтому обычное покрытие на плоской гладкой поверхности практически не держится и легко осыпается. Для упрочнения покрытия подложку изготавливают специальной формы [Л. 27]. Например, в прямонакальном, проволочном катоде проволоку-сердечник обматывают другой проволокой, диаметр которой в 2 раза меньше диаметра сердечника. В случае катода с плоской поверхностью на подложке нарезкой или высверливанием делают пазы. Можно укрепить на подложке грубую карбированную вольфрамовую сетку. С целью создания шероховатости на металлическую гладкую подложку можно также нанести губку из танталового порошка. Способы обработки подложек перед нанесением покрытия стандартны: обезжиривание в трихлорэтилене, промывка в дистиллированной воде и отжиг в вакууме в течение 20 мин при температуре $1\,800^\circ\text{C}$. Техника нанесения танталовой губки описана в разделе, посвященном ториевооксидным катодам.

Нанесение покрытия методом втирания. Самым простым является способ, основанный на втирании боридной пасты в поры губки, припеченной к подложке. Паста готовится из порошка гексаборида лантана и биндера вязкостью 28—30 *спз* (биндер стандартный; рас-

твор нитроклетчатки в изоамилацетате и диэтилоксалате). Покрытие наносится в два-три приема, просушивается в сушильном шкафу (при температуре около 100°C) и отжигается в вакууме при температуре 1700°C до полного обезгаживания.

Совместное нанесение LaB_6 и MoSi_2 . Идея этого способа заключается в создании пористого слоя из дисилицида молибдена, поры которого заполнены боридом лантана. Во время отжига в вакууме, при температуре плавления дисилицида молибдена он прочно сцепляет распределенные в нем частицы, а также поверхностный слой борида. Технология нанесения покрытия состоит в следующем: обезжиренная и отожженная в вакууме подложка покрывается танталовой губкой для придания ее поверхности шероховатости. Затем на подложку наносится тонкий (порядка 40 мкм) слой пасты, приготовленный из 50-процентной смеси порошков дисилицида молибдена и гексаборида лантана, а сверху слой чистого гексаборида лантана толщиной 40 мкм . Покрытый катод обезгаживается в вакууме при температуре 1700°C , а затем спекается при 2000°C . Повышение температуры необходимо проводить быстро и выдержку при конечной температуре делать по возможности меньше, в противном случае дисилицид молибдена может расплавиться, изменив конфигурацию покрытия катода. По той же причине и снижение температуры должно проводиться достаточно быстро. После спекания покрытие имеет вишневый цвет, присущий чистому гексабориду лантана. Шероховатость поверхности катода зависит от величины зерна порошка борида, используемого для покрытия. Прочность сцепления проверяется нанесением царапин стальной иглой при одновременном контроле поверхности под микроскопом. Покрытие хорошего качества не поддается царапанью. На нем остаются следы металла иглы. Кроме увеличения механической прочности покрытия, описываемая технология позволяет значительно уменьшить разрушение борида вследствие реакции взаимодействия его с подложкой, и тем самым увеличивает срок службы катода.

Плазменный метод нанесения покрытия. Хотя механическая прочность описываемого выше покрытия кажется достаточной, во время работы такого катода в режиме насыщения при напряженности поля у поверхности ка-

тогда порядка 10^4 — 10^5 в/см иногда наблюдаются пробои, связанные с чрезмерным увеличением плотности тока на выступах покрытия, которые работают в режиме термоавтоэлектронной эмиссии. Для работы в подобных режимах, очевидно, наилучшей будет поверхность с оплавленным покрытием. Для нанесения таких покры-

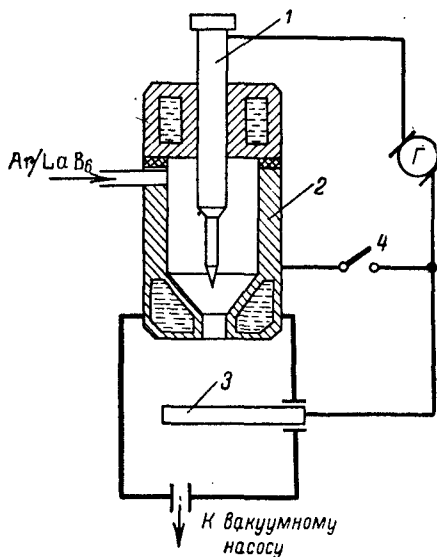


Рис. 8-5. Принципиальная схема плазменно-дуговой горелки.

1 — вольфрамовый электрод; 2 — сопло; 3 — образец; 4 — переключатель.

тий может быть использована плазменная горелка [Л. 15]. Порошок борида, растертый в агатовой ступке и просеянный через сито для придания ему однородности по величине зерна, засыпается в бункер вибратора, расположенный над головкой плазменной горелки. Принципиальная схема плазменно-дуговой головки изображена на рис. 8-5. Подложка катода, на которую наносится покрытие, располагается под соплом горелки. Проходя через сопло горелки, частицы борида расплавляются и падают на относительно холодную подложку (температура подложки поддерживается равной 600—

700° С). Весь процесс проводится в атмосфере инертного газа — аргона или гелия. Капли расплавленного борида сцепляются с подложкой и друг с другом, образуя плотное гладкое покрытие. При этом способе нанесения покрытия нет необходимости в специальной обработке подложки с целью улучшения ее сцепления с покрытием. Для предотвращения взаимодействия борида с подложкой обычно на ее поверхность наплавляется MoSi_2 и уже затем наносится борид.

Двумя последними способами нанесения покрытия можно создать катоды с различной конфигурацией эмиттирующей поверхности. Эмиссионные свойства катодов, изготовленных различными способами, не отличаются друг от друга и поэтому главным критерием при выборе способа нанесения являются условия применения и долговечность катода. Следует при этом подчеркнуть, что катоды, изготовленные по методу, основанному на совместном нанесении борида и силицида, как правило, имеют большую долговечность.

8-4. ПРЕССОВАННЫЕ КАТОДЫ

Боридные катоды могут изготавливаться в виде дисков, стержней, цилиндров и сфер методом холодного прессования порошка в соответствующих прессформах с последующим спеканием в водороде или вакууме, а также методом горячего прессования.

Холодное прессование. Вследствие непластичности и большой хрупкости гексаборида лантана невозможно прессовать изделия из него без добавления в шихту связок. В качестве связующего материала обычно используется парафин или крахмал. В процентном отношении связка должна составлять 4—5% от веса борида. Давление прессования подбирается экспериментально и, как правило, не превышает 10 Т/см^2 . Прессование можно проводить в стальных прессформах, если деталь имеет форму таблетки или сферы. Для прессования цилиндрических форм может быть использовано гидростатическое прессование. Кроме парафина и крахмала, в качестве пластификатора можно использовать 5-процентный водный раствор поливинилового спирта. Добавка этого пластификатора в шихту составляет приблизительно 1% по весу.

Плотность изделий при холодном прессовании составляет 65—70% от плотности монокристалла гексаборида лантана. Зависимость изменения объема при прессовании от давления может быть представлена эмпирической формулой, предложенной В. С. Фоменко и Ю. Б. Падерно:

$$\lg p = 0,94 - 4 \lg \beta, \quad (8-4)$$

где $\beta = \gamma_k / \gamma$ — относительный объем;

γ_k — объем компактного образца, см^3 ;

γ — объем экспериментального образца, см^3 .

Для гексаборида лантана эта зависимость представлена на рис. 8-6.

Спекание прессованных заготовок производится в вакууме или в водороде нагреванием их в широком интер-

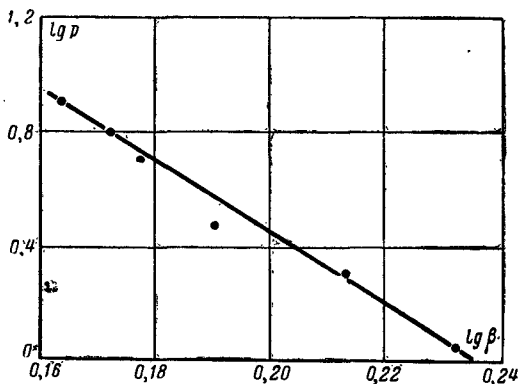


Рис. 8-6. Зависимость относительного объема образца β от давления прессования.

вале температур: от 1370 до 2000° С в зависимости от того, насколько механически прочным должен быть образец. Спеченный при низкой температуре образец легко разрушается наждаком, а спеченный при максимальной температуре — не поддается механической обработке обычным способом. Температура спекания и среда, кроме того, влияют на пористость образца. Например, спекание в вакууме при температурах 1800—2150° С сопровождается увеличением пористости образцов до 35% по сравнению с 30% пористости у образцов, спеченных в водороде.

Кроме описанного способа, для изготовления изделий трубчатой формы из гексаборида лантана может быть применен метод холодного мундштучного прессования. В качестве связки в этом случае используется крахмал (4% по весу). Отжиг производится, так же как и в предыдущем случае, в вакууме или в водороде при температуре $2\,000^{\circ}\text{C}$. Пористость изделий, полученных мундштучным прессованием, несколько выше, чем пористость изделий, спрессованных в прессформах.

Для получения катодов сложной формы можно использовать метод литья. Паста, приготовленная из порошка борида и связки, заливается в графитовую изложницу и подвергается спеканию в вакууме или водороде. Отожженный образец легко вынимается из изложницы, так как благодаря усадке борид не пристает к ее стенкам. Полученные таким образом изделия имеют плотность не превышающую 50% плотности монокристалла, и поэтому их механическая прочность для ряда областей применения недостаточна.

Следует еще упомянуть о возможности впрессовывания порошка гексаборида лантана в металлическую обойму, изготавливаемую обычно из тантала. Перед прессованием внутренние стенки обоймы покрываются тонким слоем пасты из дисилицида молибдена (20—30 мкм). Порошок гексаборида лантана слегка увлажняется этиловым спиртом и прессуется под давлением $10\text{--}15\text{ Т/см}^2$. Затем катод подвергается спеканию в вакууме при температуре $1\,800^{\circ}\text{C}$. Для предотвращения напыления продуктов испарения гексаборида лантана на подогреватель поверхность катода со стороны подогревателя закрывается молибденовым доньшком, которое также покрывают дисилицидом молибдена. Изготавливаемые таким образом катоды чаще всего применяются для создания эмиттеров с малой рабочей поверхностью.

Горячее прессование. Гораздо более прочные образцы получаются при применении горячего прессования. Давление при горячем прессовании обычно не превышает $150\text{--}200\text{ кг/см}^2$, а температура, при которой производится прессование, подбирается таким образом, чтобы получить образцы с максимальной плотностью. Однако она не может быть меньше $1\,900^{\circ}\text{C}$, так как только при этой температуре гексаборид лантана приобретает неко-

торую пластичность. Оптимальная температура прессования равна $2\,000^{\circ}\text{C}$.

В качестве материала для прессформ при горячем прессовании используется графит. Кроме того, что он имеет высокую собственную температуру плавления и не теряет механической прочности при нагревании, графит имеет еще и то преимущество, что он не взаимодействует с гексаборидом лантана.

Нагрев прессформы может осуществляться либо непосредственным пропусканием тока, либо при помощи токов высокой частоты. Прессование можно производить на воздухе, так как образующаяся при выгорании прессформы окись углерода создает достаточную защиту образца от атмосферного кислорода. Однако прессформы, изготовленные из графита при прессовании на воздухе, имеют, как правило, небольшой срок службы.

Наиболее пригоден для изготовления прессформ графит марки МПГ-6. Подробное описание устройства для горячего прессования приведено в [Л. 16].

Вследствие малой долговечности прессформ методом горячего прессования целесообразно получать не изделия, а заготовки цилиндрической формы, из которых затем электроискровой обработкой можно получить катоды любой формы. Загрязнения, образующиеся во время электроискровой обработки на поверхности борида, удаляются промывкой изделий в смеси азотной и серной кислот или электролитическим травлением в серной кислоте. После травления и промывки в аммиаке и дистиллированной воде изделия отжигаются в вакууме при температуре $1\,800^{\circ}\text{C}$ в течение 10—15 мин.

Изготовление катодов из плавленого гексаборида лантана. Для получения плавленных образцов из гексаборида лантана применяется его плавка в плазменной горелке. Плавке подвергаются спрессованные заготовки, отожженные в вакууме (с целью обезгаживания).

Принципиальная схема плазменной горелки такая же, как и для нанесения боридных покрытий (рис. 8-5). Регулируя ток дуги, расход газа и расстояние между электродом и соплом, можно в широких пределах изменять эффективную тепловую мощность струи. Это позволяет очень плавно изменять скорость нагрева отпрессованного штабика гексаборида лантана, установленного в охлаждаемом водой тигле (на рис. 8-5 этот

тигель расположен на месте покрываемого образца). Для уменьшения загрязнения плавленного материала посторонними примесями процесс проводится в герметичной камере, заполненной аргоном.

Результаты рентгеноструктурного и химического анализов расплава подтверждают, что состав его соответствует формуле LaB_6 . Удельный вес штабика, вырезанного из расплава, равен $4,67 \text{ г/см}^3$, он легко поддается электрополированию и при этом эмиссионные свойства гексаборида не изменяются. Из расплавленной заготовки методом электроискровой обработки можно вырезать катоды нужной формы и размеров, так же как и при горячем прессовании.

Целесообразность использования плавленных эмиттеров заключается в том, что они имеют повышенную устойчивость по отношению к катодному распылению и позволяют получать полированные поверхности. Для некоторых применений (например, автоэмиттеры), существенным является и то, что при плавлении можно регулировать ориентацию и величину кристаллов гексаборида лантана.

Методы крепления прессованных эмиттеров к подложке. Одним из наиболее сложных вопросов при изготовлении катодов из гексаборида лантана является обеспечение надежного контакта с подложкой, не разрушающегося в течение длительного времени.

Бориды нельзя сваривать с металлами методом контактной сварки. Во всех случаях, когда появляется необходимость иметь прочный контакт между боридом и металлом подложки или отдельными изделиями из борида, приходится прибегать к помощи высокотемпературных припоев. Материал припоя должен обладать металлической проводимостью, иметь высокую температуру плавления и не взаимодействовать с боридом при рабочей температуре катода.

Из большого числа опробованных материалов на практике чаще всего используется известный уже нам дисилицид молибдена [Л. 17]. Пайка проводится в вакууме при температуре 2000°C с вольфрамом, танталом и молибденом. При пайке гексаборида лантана с молибденовыми держателями часто имеют случаи проплавления последних вследствие взаимодействия дисилицида молибдена с молибденом. Можно предположить, что

при взаимодействии дисилицида молибдена с молибденом образуется соединение Mo_3Si_2 , которое образует низкотемпературную эвтектику с MoSi_2 . Неблагоприятное влияние на прочность пайки оказывает также присутствие в дисилициде молибдена свободного кремния, который образует с MoSi_2 эвтектику с низкой температурой плавления (1400°C).

8-5. ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИИ И СВОЙСТВА КАТОДОВ ИЗ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА

Конструкции катодов. Катоды из гексаборида лантана могут быть как прямонакальными, так и подогревными. Основные их конструкции, применяемые в настоящее время, представлены на рис. 8-7.

Катоды прямого накала (рис. 8-7,а) выполняются либо нанесением покрытия на металлическую подложку, либо изготавливаются из прессованных штабиков. В слу-

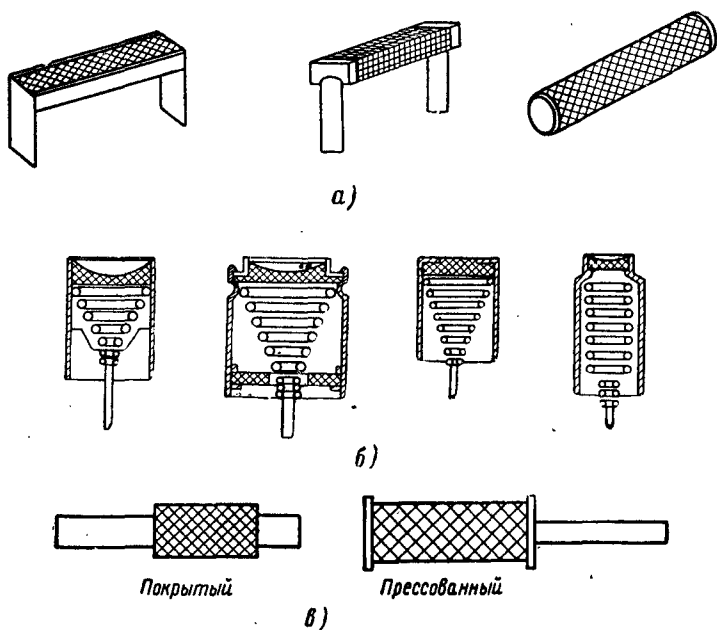


Рис. 8-7. Конструктивные нормы гексаборидлантановых катодов.
а — прямонакальные катоды; б — торцовые подогревные катоды; в — цилиндрические подогревные катоды.

чае прямонакального катода на металлической подложке для увеличения срока службы необходим запас эмиттирующего вещества в покрытии. Создание запаса достигается путем изготовления подложки в виде лодочки, которая заполняется порошком борида одним из указанных выше способов. Нагрев такого катода осуществляется пропусканием тока через подложку.

Прямонакальные прессованные катоды применяются реже, чем покрытые, так как благодаря большому коэффициенту излучения гексаборида лантана удельная мощность накала, идущая на разогрев прямонакального катода, велика. Так, например, при температуре катода 1040°C удельная мощность накала составляет $9,3 \text{ вт/см}^2$, а при 1560°C — $33,9 \text{ вт/см}^2$, в то время как для вольфрама при 1560°C удельная мощность накала равна всего $15,6 \text{ вт/см}^2$.

Подогревные катоды из гексаборида лантана могут иметь самые разнообразные конфигурации эмиттирующей поверхности. Простейшими из них являются: торцевые катоды с плоской или сферической эмиттирующей поверхностью (рис. 8-7,б). Подложки катодов выполняются из молибдена или тантала. Эмиттирующий состав может наноситься на подложку (покрытый катод) или же впрессовывается в цилиндрический держатель. Возможно также отдельное изготовление диска из гексаборида лантана и последующее его закрепление в держателе. Последний вариант предпочтительнее, так как он обеспечивает большую долговечность катода. Однако этот вариант более трудоемок по сравнению с двумя первыми. Закрепление диска из гексаборида лантана осуществляется либо при помощи высокотемпературного припоя (MoSi_2), либо путем механической завальцовки. В последнем случае на торец диска, соприкасающийся с держателем, наносится слой углерода для предотвращения взаимодействия между ними.

Цилиндрические катоды изготавливаются либо нанесением покрытия на металлическую подложку, либо прессованием цилиндрических заготовок с последующим закреплением их на держателе и доводкой размеров шлифованием (рис. 8-7,в).

Эмиссионные свойства катодов из гексаборида лантана. Боридные катоды не нуждаются в активировании в обычном смысле этого слова. Вакуумная обработка их

закljučается в обезгаживании на откачном посту путем постепенного повышения температуры до $1650—1670^{\circ}\text{C}$. Давление остаточных газов в приборе при обработке не должно быть выше чем $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Очередное увеличение температуры следует производить только после того, как система будет откачана до давления не выше $(1—5) \cdot 10^{-6}$ мм а/см² рт. ст. После обезгаживания при 1650°C катод становится полностью активным.

Эмиссионные свойства катодов из гексаборида лантана исследованы как в постоянном, так и в импульсном режимах. Установлено, что диодные характеристики таких катодов, снятые в непрерывном и импульсном режимах, так же как и для металлических эмиттеров не отличаются друг от друга. На рис. 8-8 приведены вольт-амперные характеристики диодов с катодом из гексаборида лантана, снятые в непрерывном режиме. Из рисунка видно, что при температуре 1650°C в режиме пространственного заряда катод способен обеспечить плотность тока порядка $40—50$ а/см². Однако такая плотность тока не является максимальной. Благодаря устойчивой работе катодов из гексаборида лантана при большой напряженности поля у поверхности катода он может работать, отдавая ток $150—200$ а/см² [Л. 18]. Следует особо подчеркнуть устойчивость работы указанных катодов при градиентах поля, которые по существу примыкают уже к области «автоэлектронных» полей. Сочетание таких свойств катодов, как относительно невысокая работа выхода и высокая температура плавления, делает перспективным использование гексаборидов при работе в режимах термоавтоэлектронной эмиссии, т. е. при напряженности поля у поверхности катода 10^6 в/см

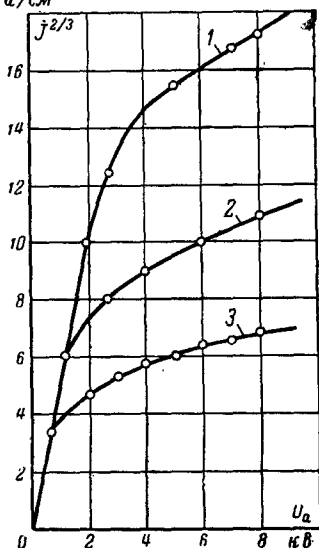


Рис. 8-8. Вольт-амперные характеристики катода из гексаборида лантана.

1 — температура катода 1650°C ;
2 — температура катода 1590°C ;
3 — температура катода 1450°C .

и выше и температуре примерно $1\,400\text{--}1\,500^\circ\text{C}$. В этом режиме катод с работой выхода $2,7\text{ эВ}$ может давать плотность тока эмиссии до $1\,000\text{ а/см}^2$ [Л. 19].

Вторично-эмиссионные свойства некоторых гексаборидов и диборидов достаточно хорошо изучены (табл. 8-1) [Л. 26]. Для всех боридов коэффициенты вторичной эмиссии меньше или равны единице. На рис. 8-9 приведен график зависимости $\delta = f(U_p)$ для гексаборида

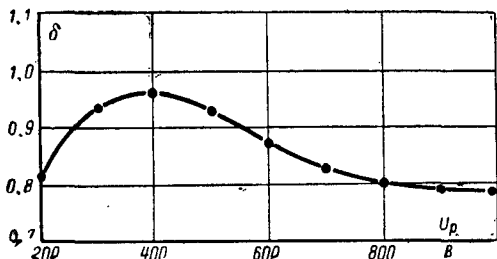


Рис. 8-9. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от напряжения анода для гексаборида лантана.

лантана, данные для которого получены в приборе с магнитной фокусировкой луча [Л. 8].

Активирование и устойчивость к отравлению гексаборидлантанового катода. После пребывания на воздухе эмиссионные свойства боридных катодов не изменяются, благодаря этому катоды можно многократно переставлять из прибора в прибор, либо использовать их в разборных системах. Однако после пребывания на воздухе катод должен быть снова обезгажен при температуре $1\,650^\circ\text{C}$, после чего он может работать и при более низкой температуре. Время повторного или любого последующего обезгаживания значительно меньше времени, идущего на первоначальное обезгаживание.

При работе с боридными катодами неоднократно наблюдалось, что ухудшение вакуума в работающем приборе (иногда на два-три порядка) не влияет на эмиссионные свойства катодов.

Исследование устойчивости катодов из гексаборидов лантана к отравлению производилось в атмосфере остаточных газов путем измерения термоэмиссионных и автоэмиссионных констант. Состав остаточных газов

в приборах с гексаборидным катодом не отличается от состава, свойственного большинству приборов с металлическими катодами (пары воды, окись углерода, углекислый газ, азот, водород, кислород).

При температуре катодов от 1500 до 1650° С отравляющее действие остаточных газов практически отсутствует вплоть до давлений 10^{-4} мм рт. ст. На рис. 8-10

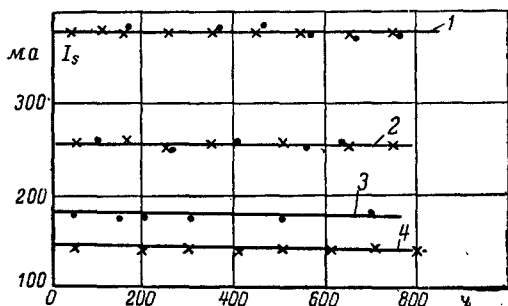


Рис. 8-10. Ток насыщения катода из гексаборида лантана при различных давлениях остаточного газа в диоде.

(— · — · — $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.;

— × — — — $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.).

1 — температура катода 1650° С; 2 — температура катода 1500° С; 3 и 4 — температура катода 1400° С.

приведены величины тока насыщения гексаборидлантанового катода при различных значениях температуры и давления остаточных газов во время срока службы катода.

Характерным для этих катодов является то, что, начиная с 1400° С и ниже, остаточные газы начинают влиять на эмиссионные свойства катодов (рис. 8-11). При этом для каждой определенной температуры катода и давления газов сохраняется постоянный уровень тока. При увеличении температуры катода до 1650° С при этом же давлении остаточных газов эмиссионный ток восстанавливается до первоначального значения (реактивирование). Другими словами, отравление катода при низкой температуре не изменяет его свойств. Кроме того, если катод, подвергшийся воздействию остаточных газов при низкой температуре, поместить в усло-

вия высокого вакуума при той же температуре, его эмиссия полностью восстанавливается.

Действие остаточных газов можно объяснить двояко: во-первых, можно считать, что скорость диффузии редкоземельного металла при температуре ниже 1400°C недостаточна для того, чтобы возместить убыль его с поверхности за счет окисления. С другой стороны, наблюдение автоэмиссионных картин в проекторах Мюл-

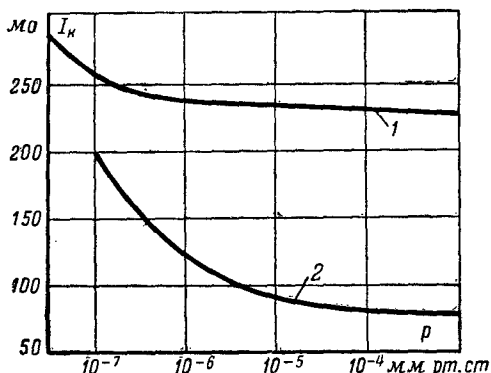


Рис. 8-11. Влияние остаточных газов на эмиссионные свойства гексаборида лантана при низких температурах.

1 — температура катода 1400°C ; 2 — температура катода 1300°C .

лера на слегка подкаленном острие из гексаборида лантана при различных вакуумных условиях показывает, что при этой температуре имеет место значительная адсорбция остаточных газов на поверхности катода, которая вызывает увеличение работы выхода поверхности [Л. 20]. Воздействие остаточных газов на эмиссионные свойства гексаборида лантана начинает сказываться при температуре ниже 1400°C . При переходе к более высокой температуре вероятно происходит десорбция молекул остаточного газа с поверхности катода и его термоэмиссионная активность возрастает. Величина эмиссионного тока при температуре ниже 1400°C определяется давлением в приборе и сохраняется постоянной в течение всего срока службы. Ток эмиссии, соответствующий определенному давлению остаточных

газов в диоде, устанавливается практически мгновенно, что свидетельствует о столь же быстром установлении равновесного состояния адсорбции на поверхности катода. Если бы уменьшение эмиссии с увеличением давления остаточных газов зависело от недостаточной скорости диффузии редкоземельного элемента к поверхности катода, то, очевидно, с течением времени эмиссия должна была бы постепенно уменьшаться благодаря обед-

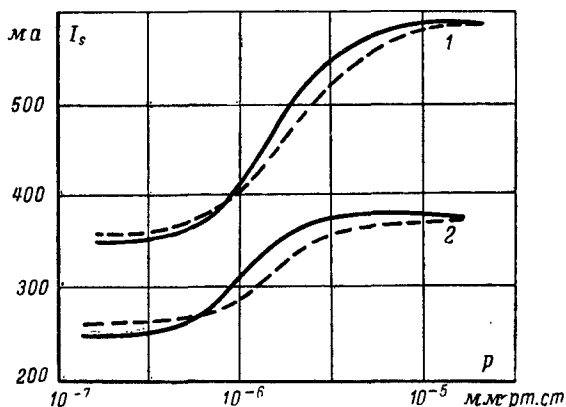


Рис. 8-12. Влияние кислорода на эмиссионные свойства катода из LaB_6 .

1 — температура катода 1600°C ; 2 — температура катода 1500°C . Пунктирные кривые показывают изменение эмиссионных свойств при откачке кислорода из прибора.

нению поверхностных слоев редкоземельным элементом. Тот факт, что в течение всего срока службы она остается постоянной, свидетельствует о том, что не этот механизм определяет поведение катода. Очевидно, более правильно объясняется поведение боридных катодов при воздействии на них остаточных газов адсорбцией газов на поверхности эмиттера.

Воздействие кислорода на эмиссионные свойства катода аналогично воздействию воздуха, с той лишь разницей, что в случае воздействия кислорода при высокой температуре (1500 — 1600°C) наблюдается некоторое возрастание эмиссии, причем более высокое значение эмиссии остается и после удаления кислорода из прибора (пунктирная кривая на рис. 8-12). Для того

чтобы эмиссия катода стала такой же как до воздействия кислорода, необходимо прокалить катод при температуре около 1700°C в хорошем вакууме. Увеличение эмиссии при работе катода из гексаборида лантана в атмосфере кислорода вероятно связано с химическим взаимодействием последнего с поверхностными атомами лантана, приводящим к образованию окиси лантана.

Влияние ионной бомбардировки на эмиссионные свойства. Катодное распыление и испарение гексаборида лантана. Поскольку катоды из гексаборида лантана можно применять при давлении остаточных газов порядка $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., вопросы, связанные с ионной бомбардировкой поверхности катода, приобретают первостепенное значение. По характеру воздействия на эмиссионные свойства катода из гексаборида лантана ионная бомбардировка имеет много общего с воздействием остаточных газов.

Бомбардировка гексаборида лантана ионами аргона при температуре порядка 1300°C и выше не влияет на его эмиссионные свойства. При температуре ниже 1300°C бомбардировка вызывает уменьшение тока эмиссии. Однако эмиссия сразу же восстанавливается после прекращения бомбардировки. Воздействие ионов ртути вызывает согласно [Л. 1] падение эмиссии даже при высоких температурах, но эмиссия быстро восстанавливается при снижении анодного напряжения. При температуре катода 1200°C и ниже восстановление эмиссии не происходит. Для возвращения катода в прежнее состояние его необходимо кратковременно нагреть до температуры 1500°C .

Влияние бомбардировки ионами остаточных газов на эмиссионные свойства катодов из гексаборида лантана специально не изучалось, но опыт применения этих катодов в установках с высоким давлением остаточных газов показывает, что эмиссия катода не меняется до полного распыления активного вещества.

Характерным свойством боридных структур является их устойчивость по отношению к катодному распылению. На рис. 8-13 представлены кривые зависимости распыления гексаборида лантана от времени бомбардировки при фиксированном давлении и энергии ионов. Кривые соответствуют образцам с различной пористостью. На этом же графике приведена кривая для

образца, приготовленного из расплавленного гексаборида лантана.

При рассмотрении этих графиков прежде всего можно заметить, что распыление существенно зависит от плотности образца. Оно минимально для наиболее плотного плавленого образца. Скорость распыления для образцов любой плотности не одинакова в течение всего времени распыления: в первые 25 ч — она больше, затем

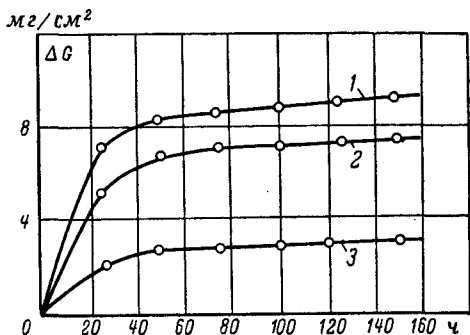


Рис. 8-13. Распыление гексаборида лантана под действием бомбардировки ионами аргона. ΔG — потеря веса таблетки.

1 — прессованный гексаборид лантана с пористостью 15%; 2 — прессованный гексаборид лантана с пористостью 4%; 3 — плавленый гексаборид лантана.

снижается и сохраняет средний уровень в течение длительного времени (эксперименты проводились до 300 ч). Значительно более высокая скорость, наблюдающаяся в первые 25 ч, связана с дополнительной очисткой поверхности образцов и удалением с нее поверхностных слоев борида, почему-либо слабо связанных с образцом (например, вследствие механического нарушения поверхности во время полировки и т. д.).

Изучение зависимости скорости распыления от энергии бомбардирующих ионов проводилось после стабилизации скорости распыления. Для этого каждый образец борида подвергался предварительной обработке ионной бомбардировкой до достижения постоянной скорости распыления. Затем один и тот же образец выдерживался одинаковое время при бомбардировке ионами разных энергий. Интервал энергий составлял от 1,5 до 12 кв.

На рис. 8-14 представлены результаты эксперимента. В заключение приведем для сравнения кривые скорости распыления плавленого гексаборида лантана и вольфрама (рис. 8-15).

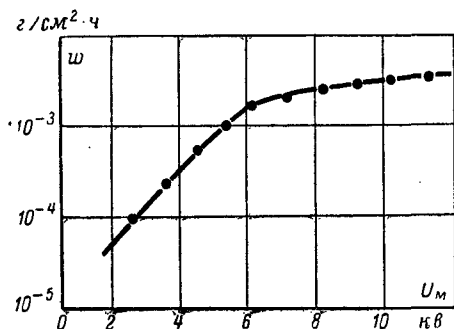


Рис. 8-14. Зависимость скорости распыления (w) от энергии ионов Ag для гексаборида лантана.

Для полной характеристики эмиттеров из гексаборида лантана необходимо еще рассмотреть вопрос об испарении его в вакууме, поскольку от скорости испарения в значительной мере зависит долговечность като-

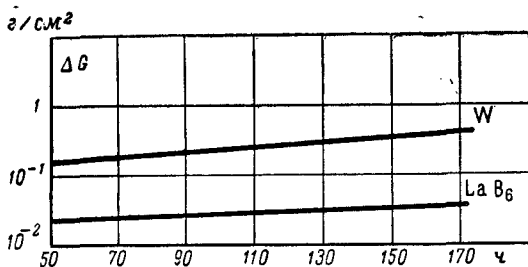


Рис. 8-15. Сравнение устойчивости к катодному распылению вольфрама и гексаборида лантана; ΔG — потеря веса таблетки.

дов. Массо-спектрометрические исследования показали, что наряду с лантаном с катода из гексаборида лантана испаряется бор. В состав продуктов испарения входят также окись лантана, окись и двуокись углерода.

Суммарное количество лантана и окиси лантана в продуктах испарения при сравнении с количеством бора в них дает соотношение в молярном отношении, близкое формуле LaB_6 , с небольшим избытком бора.

Скорость испарения гексаборида лантана, измеренная весовым способом, остается постоянной в течение всего срока службы катода. Данные по скорости испарения приведены на рис. 8-16.

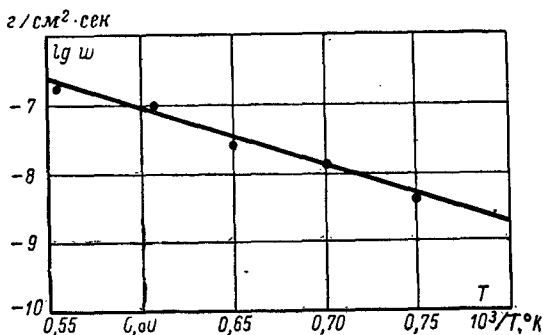


Рис. 8-16. Скорости испарения гексаборида лантана, измеренная весовым методом.

На рис. 8-17 приведены для сравнения данные по скорости испарения вольфрамового, ториевого и катода из гексаборида лантана. Этот рисунок позволяет провести сравнение различных материалов по скорости их испарения при условии, что с них снимается один и тот же ток эмиссии. Оказывается, что скорость испарения с катода из гексаборида лантана почти на два порядка меньше, чем с вольфрамового катода при температурах, соответствующих отбору с катодов тока порядка 10 а/см^2 .

Электроперенос в твердой фазе гексаборида лантана. Известно, что в некоторых типах твердых тел при пропускании постоянного тока большой плотности происходит перемещение атомов в определенном направлении. Это явление, получившее название электропереноса в твердых растворах, имеет место и в боридах.

Электроперенос изучался на штабике из гексаборида лантана двумя методами: количественным химическим анализом состава разных участков образца и измере-

нием изменения удельного сопротивления противоположных концов образца.

Установлено, что чем больше времени пропускается через образец постоянный ток, тем больше разница между первоначальным и конечным химическим составом различных его участков. Поскольку из теории строения гексаборидов металлов следует, что связь металл—бор слабее, чем связь бор—бор, вероятно, лантан является более подвижным компонентом и, сле-

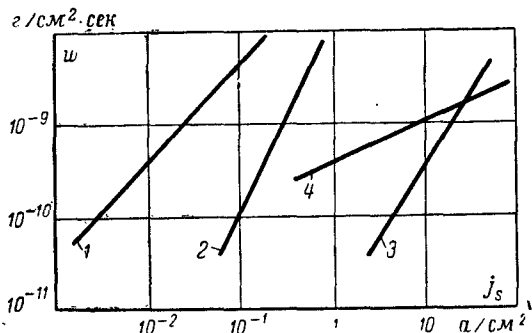


Рис. 8-17. Сравнение скорости испарения различных материалов при снятии с них одной и той же плотности эмиссионного тока.

1 — вольфрам; 2 — торированный вольфрам; 3 — импрегнированный катод; 4 — гексаборид лантана (весовой метод).

довательно, диффундирует именно он. Лантан скапливается на отрицательном конце. Так, при пропускании тока плотностью $1\,000\text{ а/см}^2$ в течение 400 ч содержание лантана на отрицательном конце составило 78%. Вместе с изменением химического состава отдельных участков образца изменяется и их электрическое сопротивление: сопротивление отрицательного конца понижается, а положительного — возрастает. Контрольный эксперимент на таком же образце при пропускании переменного тока показал отсутствие перемещения лантана.

Вследствие электропереноса в гексабориде лантана прямонакальные катоды не следует нагревать постоянным током.

Механизм работы боридных термокатодов. Существует две точки зрения на механизм работы катодов из

гексаборидов. Согласно одной из них, выдвинутой в работе Лафферти [Л. 1], катоды из гексаборидов лантана отнесены к пленочным системам с регулируемой доставкой активного материала на поверхность катода. В качестве доказательств или вернее причин, побудивших сделать такое предположение, приводятся следующие сведения:

1. Анализ продуктов испарения, собранных с колбы и различных деталей лампы, показывает, что в них преимущественно содержится лантан. В то же время на катоде не заметны следы разложения гексаборида лантана (предполагается, что упругость пара бора исключительно мала по сравнению с упругостью пара лантана и он должен оставаться на поверхности).

2. Катод из LaB_6 , побывавший на воздухе, требует нагрева до $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$. Только после такого нагрева он будет обладать прежней эмиссией при пониженных температурах.

3. Катод не нуждается в активировании при работе в области температур 1500°C и выше. Но с другой стороны, если не обезгаживать катод при $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$, а работать при более низкой температуре, то катод активируется, т. е. наблюдается рост тока во времени, причем чем выше температура, тем скорость нарастания тока больше.

Лафферти предлагает следующее объяснение этих явлений: эмиссия катода определяется пленкой атомов лантана на поверхности борида. Эта пленка непрерывно пополняется за счет диффузии лантана из глубинных слоев. При высокой температуре катода скорость диффузии превышает скорость испарения и катод находится в активном состоянии. При низкой же температуре скорость диффузии недостаточна и поэтому, если, например, атомы лантана сбиваются ионами ртути, восполнение их происходит не сразу, и катод отравляется.

Согласно второй гипотезе катоды из гексаборида лантана относятся к чисто металлическим эмиттерам.

В качестве доказательств отсутствия пленки лантана на поверхности гексаборида лантана можно привести следующее: масс-спектрометрически установлено, что продукты испарения этого катода содержат лантан и бор в соотношении близком формуле LaB_6 . Наблюдение

поверхности эмиттера из гексаборида лантана в автоэмиссионном проекторе показало, что при температуре приблизительно 1200—1300°С на поверхности гексаборида лантана имеется довольно плотная пленка адсорбированных остаточных газов, которая сгоняется лишь прогревом при более высокой температуре [Л. 20.]

Изучение воздействия ионной бомбардировки на эмиссионные свойства катода из гексаборида лантана показало, что спектрально чистый аргон не отравляет катод даже при низкой температуре.

Изучение явления электропереноса в твердой фазе гексаборида лантана показало, что лантан имеет тенденцию перемещаться к отрицательному полюсу, т. е. в сторону, противоположную поверхности катода. Следовательно, единственно возможным механизмом образования пленки лантана на поверхности катода является диффузия вследствие разности концентраций лантана в поверхностных и глубинных слоях. Изучение же продуктов испарения с катода показывает, что необходимый для этого градиент не может быть создан.

8-6. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ КАТОДОВ ИЗ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Несмотря на то, что первая работа, посвященная эмиттерам из гексаборидов, появилась в 1951 г., до последнего времени они не имели такого широкого применения, как другие эффективные катоды. Основной причиной этому послужило несовершенство технологии их изготовления и, как следствие этого, малая долговечность катодных узлов.

Покрытые прямонакальные катоды, как правило, выходят из строя вследствие постоянного разрушения борида из-за взаимодействия с подложкой. Даже в случае применения защитной прослойки из дисилицида молибдена не удается полностью исключить это взаимодействие. Долговечность таких катодов зависит от рабочей температуры. На рис. 8-18 приведена зависимость долговечности такого катода от температуры. Долговечность прямонакальных прессованных катодов определяется долговечностью контактов эмиттера с токоподводами. Катоды с припаянными токоподводами имеют примерно такую же долговечность, как и покрытые прямонакальные катоды.

Долговечность подогревных катодов, как правило, определяется долговечностью подогревателя, так как нарушение геометрии катода вследствие испарения борида с его поверхности начинает сказываться при температуре катода 1520°C только после 12 000 ч, а при температуре катода 1620°C — после 1500 ч. В связи с этим следует несколько подробнее остановиться на способах подогрева гексаборидных катодов.

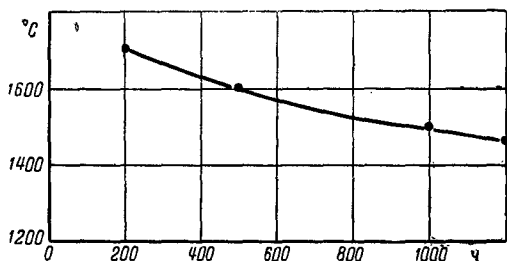


Рис. 8-18. Зависимость долговечности прямо-накальных покрытых катодов из гексаборида лантана от их рабочей температуры.

При максимальной рабочей температуре катодов из гексаборида лантана, а именно 1650°C , применение подогревателей, покрытых изолирующим слоем, исключено. Единственно возможным вариантом является непокрытый вольфрамовый или ренийевый подогреватель. В этом случае подогреватель имеет долговечность в среднем не более 500 ч. Причина выхода из строя подогревателей — нарушение механической прочности вследствие хрупкости, появляющейся как в результате рекристаллизации проволоки подогревателя, так и благодаря воздействию на нее бора, испаряющегося с гексаборида лантана.

Для увеличения срока службы катода при высоких рабочих температурах необходимо применять электронный подогрев. На рис. 8-19 приведен график, демонстрирующий долговечность катода с эмиттирующей площадью $1,5\text{ см}^2$, разогреваемого при помощи электронного подогрева. Вольфрамовая спираль, с которой отбирается ток на эмиттирующую таблетку, не экранируется от последней и продукты испарения гексаборида

лантана свободно попадают на вольфрам, активируя его. Мощность, затрачиваемая на разогрев катода в рабочем режиме, составляет 160 вт.

Долговечность катодов из гексаборида лантана практически не зависит от давления остаточных газов в приборе при изменении от 10^{-7} до 10^{-4} мм рт. ст. Эта особенность катодов лежит в основе их практического применения: наиболее часто катоды из гексаборида лантана применяются в разборных устройствах и уста-

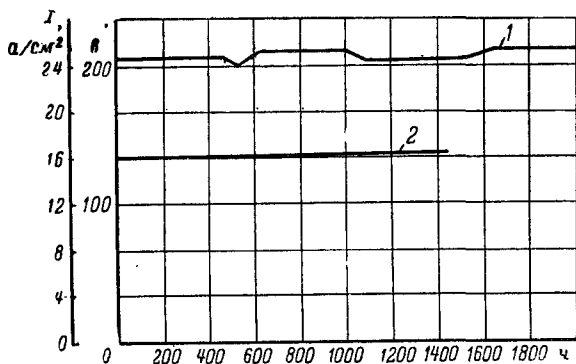


Рис. 8-19. Срок службы катода из LaB_6 с электронным подогревом.

1 — эмиссия катода при температуре 1600°C ; 2 — напряжение между катодом и подогревателем, необходимое для обеспечения температуры катода 1600°C . Расстояние катод — подогреватель 1,15 мм, ток эмиссии с подогревателем равен 600 ма.

новках с высоким давлением остаточных газов. В частности, катод из гексаборида лантана успешно применяется в различных конструкциях ускорителей. Конструкция инжектора синхротрона, источником электронов в котором служит таблетка из гексаборида лантана, описана в [Л. 21]. Для предотвращения взаимодействия с материалом подложки таблетка заключена в графитовую обойму. Катод работает при пониженной температуре, с отбором тока 1 а/см^2 и имеет долговечность более 1000 ч. Опыт применения в ускорителе покрытого катода излагается [Л. 22]. Подложка изготовлялась в виде «лодочки» с отогнутыми краями для приварки к токоподводам. Дно лодочки синтерировалось тантало-

вым порошком и покрывалось дисилицидом молибдена. Затем лодочка до краев заполнялась пастой из гексаборида лантана и края ее завальцовывались. Катод работает с отбором тока около 20 а/см^2 .

Кроме двух описанных вариантов катодов, в ускорителях различных типов используются также подогревные торцовые катоды с диаметром эмиттирующего пятна от 2 до 20 мм. Различные варианты катодов работают с отбором тока от 5 до 20 а/см^2 в рабочем режиме.

Поскольку устойчивость гексаборида лантана к ионной бомбардировке выше, чем у вольфрама или тантала, эти катоды применяют в циклотроне [Л. 6]. Благодаря замене танталового катода на катод из гексаборида лантана удалось увеличить его срок службы в 2 раза.

Большое распространение получила техника обработки металлов электронным лучом (сварка, плавление, резка). Все эти процессы проводятся в разборных системах и сопровождаются интенсивным газовыделением обрабатываемого образца. В таких установках применялись вольфрамовые катоды, однако, с увеличением требований к плотности тока вольфрам во многих случаях был заменен на катод из гексаборида лантана. Пример такого применения катода из гексаборида лантана можно найти в работе [Л. 23].

Представляет интерес сообщение [Л. 18]. Катод из гексаборида лантана размером $1 \times 1 \text{ мм}$ работает в микротроне с плотностью тока приблизительно 200 а/см^2 при температуре катода 1600°С .

Катоды из гексаборида лантана, кроме того, успешно применяются в различных конструкциях ионизационных манометров. Так, например, сообщается о использовании катода в магнетронном ионизационном манометре для измерений особо низких давлений [Л. 24]. Нитевидный катод покрытый LaB_6 может работать при температуре 465°С , эмиттируя ток 10^{-11} а , при температуре 675°С он дает электронную эмиссию равную 10^{-7} а .

Следует упомянуть еще об одной области применения катодов из гексаборида лантана, а именно о применении в экспериментальных установках для исследования различных физических процессов. Одним из таких применений является использование катода из гексаборида лантана в экспериментальных образцах плазменных электродуговых двигателей [Л. 25].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lafferty J. M., J. Appl. Phys., 1951, 22, 299.
 2. Кудинцева Г. А., Царев Б. М., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 428.
 3. Самсонов Г. В., Тугоплавкие соединения, Справочник по свойствам и применению, Металлургиздат, 1963.
 4. Коломосц Н. В., Нешпор В. С., Самсонов Г. В., Семенкович С. А., ЖТФ, 1958, 28, 11, 2382.
 5. Klemm W., Schüth W., Stackelberg M., Ztschr., Phys. Chem., 1932, 19, B, 321.
 6. Самсонов Г. В., Падерно Ю. В., Бориды редкоземельных металлов, Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
 7. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1957.
 8. Кудинцева Г. А., Царев Б. М., Эппельбаум В. А., Бор, Труды конференции по химии бора и его соединений, Госхимиздат, 1958, 106—119.
 9. Фоменко В. С., Эмиссионные свойства элементов и химических соединений (Справочник), Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
 10. Самсонов Г. В., Успехи химии, 1959, 28, 189.
 11. Меерсон Г. А., Самсонов Г. В., ЖПХ, 1954, 27, 1135.
 12. Самсонов Г. В., Гродштейн А. Е., ЖФХ, 1956, 30, 379.
 13. Самсонов Г. В., Падерно Ю. Б., Крейнгольд С. У., ЖПХ, 1961, 34, 1, 10.
 14. Самсонов Г. В., Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами, Изд-во «Металлургия», 1964, стр. 69.
 15. Кудинцева Г. А., Попов В. К., Порошковая металлургия, 1962, 4, 56.
 16. Trzebiatowski, Ztschr. Phys. Chem. Abt., 1943, A, 169.
 17. Кудинцева Г. А., Остапченко Е. П., Авторское свидетельство 113810 от 11/II 1957. Бюллетень изобретений, 1958, 5.
 18. Капица С. П., Быков В. П., Милехин В. Н., ЖТФ, 1960, 39, 997.
 19. Елинсон М. И., Кудинцева Г. А., Радиотехника и электроника, 1962, 9, 1511.
 20. Елинсон М. И., Васильев Г. Ф., Радиотехника и электроника, 1958, 3, 7, 945.
 21. Jones W. B. et al., Rev. Sci. Instr., 1955, 26, 809.
 22. Кудинцева Г. А., Травицкий В. И., Радиотехника и электроника, 1959, 4, 1938.
 23. Худышев А. Ф., «Автоматическая сварка», 6, 1961, Изд-во АН УССР.
 24. Marechel M. M., Octave-Prevot M. R., Le Vide, 1964, 109, 635—640.
 25. Ионные плазменные и дуговые ракетные двигатели, Сборник статей, Госатомиздат, 1961, стр. 135.
 26. Lenk R., Чехословацкий физический журнал, 1956, 6, 625.
 27. Lafferty J., U. S. Patent № 2639399, 1953.
 28. Benoit R., Blum P., C. r., 1952, 234, p. 2428.
-
-
-

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ПОДОГРЕВАТЕЛИ ТЕРМОКАТОДОВ

9-1. ВЫБОР ПОДОГРЕВАТЕЛЯ И ЕГО РАСЧЕТ

При рабочей температуре оксидных катодов ($650\text{--}850^\circ\text{C}$) обычные подогреватели, представляющие собой проволоку из тугоплавкого металла (или сплавов тугоплавких металлов), покрытую алундом, обеспечивают достаточно большую долговечность катодов.

Для металлопористых катодов (L -катодов, прессованных и пропитанных) такие подогреватели непригодны, так как рабочая температура этих катодов на $300\text{--}400^\circ$ выше, чем оксидных. Температура подогревателей в этом случае достигает $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$. При столь высокой температуре слой алунда быстро разрушается и подогреватель выходит из строя. Применение алундированных подогревателей для нагрева металлопористых катодов возможно лишь при отборе сравнительно небольшого тока ($0,5\text{--}1\text{ а/см}^2$), когда температура катода равна $950\text{--}1000^\circ\text{C}$. Новые типы подогревателей для металлопористых катодов уже находят применение за рубежом и в Советском Союзе [Л. 1, 2, 6]. Это—подогреватели из вольфрама, или его сплавов с рением без изоляционного покрытия и подогреватели с так называемым «заполнителем», работающие на принципе передачи тепла не излучением, а теплопроводностью.

Трудную проблему представляет собой разработка подогревателей для высокотемпературных катодов (боридных, ториево-оксидных и др.), рабочая температура которых достигает $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$. Достаточно надежных подогревателей для этих катодов пока нет. Лучшие ре-

зультаты дают подогреватели без изоляционного покрытия и подогреватели, обеспечивающие нагрев катода за счет передачи тепла теплопроводностью. Некоторые типы подогревателей оксидных катодов показаны на рис. 9-1.

Для низких напряжений накала обычно применяют складные подогреватели; для более высоких напряжений — спиральные или складные с большим числом ветвей.

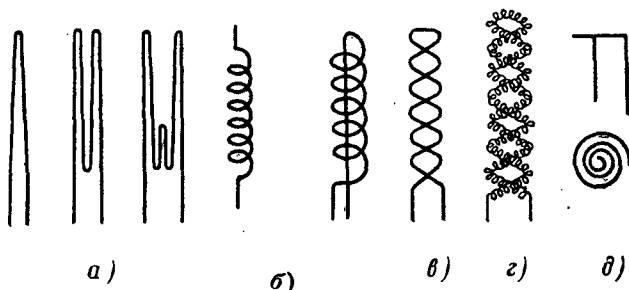


Рис. 9-1. Некоторые типы подогревателей оксидных катодов.

a — складные; *б* — спиральные; *в* — бифилярные; *г* — бифилярный из спирализованной проволоки; *д* — плоский.

С целью устранения влияния магнитного поля подогревателя на электронный поток с катода применяют подогреватели в виде бифилярных спиралей.

К подогревателям предъявляются следующие основные требования: термическая устойчивость, высокая механическая прочность, незначительный разброс по току накала, долговечность, высокое сопротивление изолирующего слоя, незначительные токи утечки.

Точный расчет подогревателя достаточно сложен. Приближенный расчет обычно состоит из расчета диаметра и длины керна подогревателя по его удельному сопротивлению и данным рассеиваемой им мощности.

Считая, что мощности излучения подогревателя и катода равны, можно написать в соответствии с уравнением Стефана — Больцмана следующее соотношение:

$$\epsilon_{\text{п}} \sigma (T_{\text{п}}^4 - T_{\text{к}}^4) F_{\text{п}} = \epsilon_{\text{к}} \sigma (T_{\text{к}}^4 - T_0^4) F_{\text{к}} \quad (9-1)$$

где $F_{\text{п}}$ — площадь подогревателя;
 $F_{\text{к}}$ — площадь катода;

$T_{\text{п}}, T_{\text{к}}, T_0$ — температура подогревателя, катода и окружающей среды соответственно;

$\xi_{\text{п}}, \xi_{\text{к}}$ — интегральные коэффициенты излучения подогревателя и катода соответственно (для более точного расчета вместо $\xi_{\text{п}}$ должен подставляться приведенный коэффициент излучения системы катод — подогреватель, зависящий от интегрального излучения внутренней поверхности катода, его периметра, эффективного периметра подогревателя и его интегрального коэффициента излучения).

Баланс мощности выражается следующим уравнением:

$$I_{\text{п}} U_{\text{п}} = \xi_{\text{п}} \sigma (T_{\text{п}}^4 - T_{\text{к}}^4) F_{\text{п}}, \quad (9-2)$$

где $I_{\text{п}}$ — ток накала подогревателя;

$U_{\text{п}}$ — напряжение накала.

Используя зависимости

$$P_{\text{п}} = I_{\text{п}} U_{\text{п}}; \quad I_{\text{п}} = \frac{U_{\text{п}}}{R_{\text{п}}}; \quad R_{\text{п}} = \rho \frac{l_{\text{п}}}{F} = \frac{4\rho l_{\text{п}}}{\pi d^2};$$

$$P_{\text{п}} = I_{\text{п}}^2 R_{\text{п}}; \quad P_{\text{п}} = \eta F,$$

получим выражения для определения диаметра и длины проволоки подогревателя:

$$d_{\text{п}} = \sqrt[3]{\frac{4\rho I_{\text{п}}^2}{\pi^2 \eta}}; \quad (9-3)$$

$$l_{\text{п}} = \frac{U_{\text{п}} I_{\text{п}}}{\pi \eta d_{\text{п}}}. \quad (9-4)$$

При выбранной длине проволоки диаметр определяется по формуле

$$d_{\text{п}} = \sqrt[3]{\frac{4\rho l_{\text{п}}}{\pi U_{\text{п}}}} I_{\text{п}}. \quad (9-5)$$

В этих формулах:

$P_{\text{п}}$ — мощность нагрева подогревателя;

$R_{\text{п}}$ — сопротивление проволоки подогревателя;

$d_{\text{п}}$ — диаметр проволоки подогревателя;

$l_{\text{п}}$ — длина проволоки;

η — удельная мощность, рассеиваемая подогревателем;

ρ — удельное сопротивление материала проволоки.

В табл. 9-1 приведены некоторые данные для вольфрамовой проволоки, которые могут быть использованы для приближенного расчета подогревателей.

Таблица 9-1

**Свойства вольфрамовой проволоки
при различной температуре**

Температура, °K	Удельное сопротивление, ом·см·10 ⁻⁶	Излучаемая мощность, вт·см ⁻²	Скорость испарения, г·см ⁻² ·сек ⁻²	Интегральный коэффициент излучения	Атомная теплоемкость, кал·г·атом ⁻¹ ·град ⁻¹
1 000	24,93	0,602	$5,32 \cdot 10^{-24}$	0,105	6,36
1 100	27,94	1,027	$2,17 \cdot 10^{-20}$	0,124	6,43
1 200	30,98	1,66	$3,21 \cdot 10^{-27}$	0,141	6,52
1 300	34,08	2,57	$1,35 \cdot 10^{-24}$	0,158	6,67
1 400	37,19	3,83	$2,51 \cdot 10^{-22}$	0,175	6,80
1 500	40,36	5,52	$2,37 \cdot 10^{-20}$	0,192	6,96
1 600	43,55	7,74	$1,25 \cdot 10^{-18}$	0,207	7,10
1 700	46,78	10,62	$4,17 \cdot 10^{-17}$	0,222	7,25
1 800	50,05	14,19	$8,81 \cdot 10^{-16}$	0,237	7,40
1 900	53,35	18,64	$1,41 \cdot 10^{-14}$	0,250	7,55
2 000	56,67	24,04	$1,76 \cdot 10^{-13}$	0,263	7,70
2 100	60,05	37,75	$1,66 \cdot 10^{-12}$	0,274	7,85
2 200	63,48	38,2	$1,25 \cdot 10^{-11}$	0,285	8,00
2 300	66,91	47,2	$8,00 \cdot 10^{-10}$	0,295	8,15
2 400	70,39	57,7	$4,26 \cdot 10^{-10}$	0,304	8,30
2 500	73,91	69,8	$2,03 \cdot 10^{-9}$	0,312	8,45

Для определения диаметра и длины вольфрамовой проволоки или тока накала некоторых типов подогревателей (при температуре 1 400° С) может быть использована также табл. 9-2.

При пользовании приближенным расчетом полагают, что передача мощности от подогревателя к катоду осуществляется только за счет излучения. При этом не учитывается неравномерность распределения температуры по катоду и подогревателю.

Однако приближенный расчет дает результаты более или менее удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.

В. Ф. Коваленко предложил графический метод приближенного определения диаметра и длины вольфрамового керна подогревателя. При заданных мощности накала и температуре 1400°K этот метод позволяет легко определить размеры подогревателя для стандартного напряжения накала (6,3 в). На рис. 9-2 приведен график для определения диаметра и длины проволоки вольфрамовых подогревателей оксидных катодов.

Таблица 9-2

Ток и напряжение, необходимые для нагревания вольфрамовой проволоки до 1400°C

Диаметр проволоки, мм	Напряжение на 1 см длины, в	Ток, а	Диаметр проволоки, мм	Напряжение на 1 см длины, в	Ток, а
50	0,32	0,18	190	0,17	1,3
63	0,32	0,26	200	0,16	1,45
76	0,25	0,34	230	0,16	1,75
89	0,24	0,41	254	0,15	2,25
100	0,22	0,52	300	0,14	2,60
116	0,21	0,60	350	0,14	3,25
127	0,20	0,72	380	0,13	3,70
139	0,19	0,84	500	0,12	5,6
152	0,18	0,95	630	0,11	7,4
165	0,18	1,05	760	0,10	10,5
177	0,17	1,20	1 000	0,09	16,0

При расчете подогревателей для металлопористых катодов можно также применять приближенный метод. Так, например, при расчете торцевого металлопористого катода подсчитывают мощность, излучаемую отдельными частями катода: пористой губкой, молибденовой камерой катода (керном) и алундовой (или молибденовой) шайбой, закрывающей катод. Для этого используют формулу $P_{\Pi} = \xi \sigma T^4 F_{\Pi}$, подставляя в нее различные коэффициенты излучения и площади рассчитываемых частей катода. Затем получают суммарную мощность $P_{\Sigma} = P_{\text{губки}} + P_{\text{камеры}} + P_{\text{шайбы}}$. Считая, что полученная мощность должна соответствовать мощности, отдаваемой подогревателем, находят площадь (излучающую поверхность) подогревателя из формулы

$$F_{\Pi} = \frac{P_{\Sigma}}{\xi \sigma (T_{\Pi}^4 - T_{\text{к}}^4)}, \quad (9-6)$$

затем определяют диаметр или длину проволоки подогревателя.

После испытания полученного образца подогревателя обычно требуется некоторая корректировка его размеров, состоящая в изменении диаметра или длины проволоки.

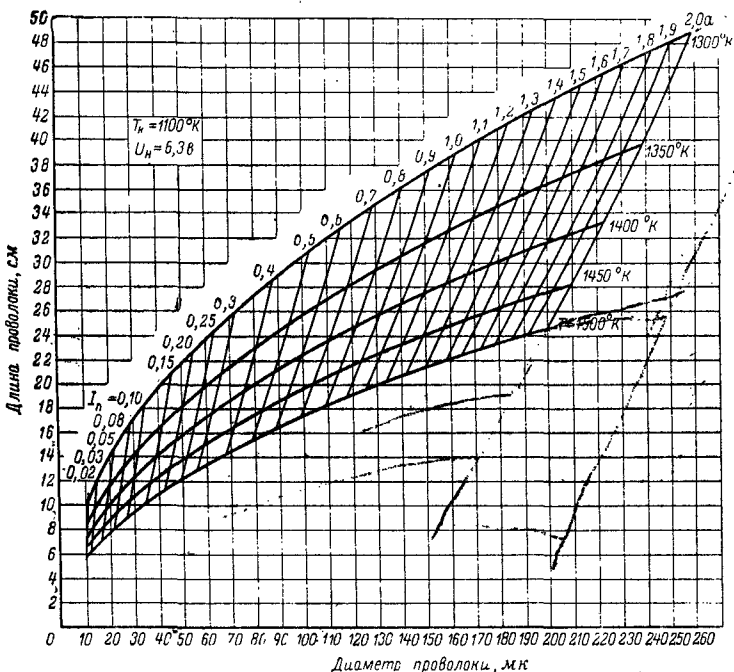


Рис. 9-2. График для определения диаметра и длины проволоки вольфрамовых подогревателей оксидных катодов.

I_n — ток накала, а.

Для определения температуры подогревателя внутри керна катода применяют оптическое пирометрирование или рассчитывают ее по соотношению «горячего» и «холодного» сопротивлений подогревателя, пользуясь, например, графиком, приведенным на рис. 9-3. При этом «холодное» сопротивление подогревателя измеряется экспериментально, а «горячее» — определяется по току накала (при номинальном напряжении U_n) $R_{гор} = U_n / I_n$.

Для приближенного расчета подогревателя с «заполнителем», когда передача тепла осуществляется не излучением, а теплопроводностью, может быть использована формула

$$P = \frac{z (T_{\text{п}} - T_{\text{к}}) F}{h}, \quad (9-7)$$

где z — теплопроводность вещества, заполняющего пространство катод-подогреватель;

h — среднее расстояние между поверхностью проволоки подогревателя и внутренней поверхностью катода;

F — поверхность подогревателя;

$T_{\text{п}}$ и $T_{\text{к}}$ — температура подогревателя и катода (соответственно).

Эта формула применима при условии, когда поверхность подогревателя равна поверхности катода.

Одним из требований, предъявляемых к электровакуумным приборам, является малое «время готовности», которое зависит, главным образом, от времени разогрева катода и подогревателя.

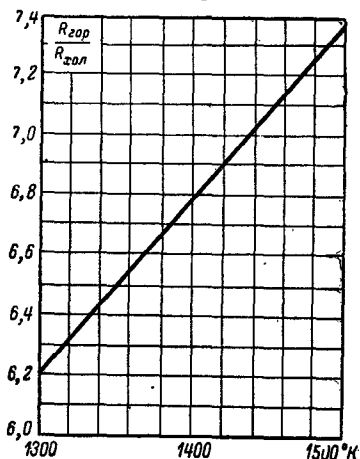


Рис. 9-3. Зависимость отношения сопротивления нагретого вольфрамового подогревателя к его сопротивлению в холодном состоянии от температуры.

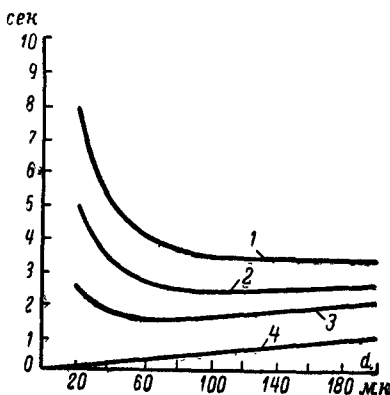


Рис. 9-4. Зависимость времени разогрева подогревателя от толщины алундового покрытия и диаметра проволоки d_1 .

Толщина алунда: 1 — 80 мкм; 2 — 60 мкм; 3 — 40 мкм; 4 — без покрытия.

Сокращение времени разогрева катода может быть достигнуто: а) введением дежурного накала подогревателя; б) уменьшением толщины стенок керна катода; в) увеличением напряжения накала подогревателя в период разогрева катода.

Время разогрева подогревателя зависит от толщины алундового покрытия и диаметра вольфрамовой проволоки (рис. 9-4). На рисунке видно, что время разогрева подогревателя в большей степени зависит от толщины алундового покрытия, чем от диаметра проволоки.

9-2. МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

Керны подогревателей. Для кернов подогревателей используется, главным образом, проволочный вольфрам марки ВА3. В последнее время находит широкое применение сплав вольфрама с рением (ВР). Значительно реже применяется сплав молибдена с вольфрамом (МВ).

Основным преимуществом сплавов вольфрама с рением является их большее удельное сопротивление по сравнению с вольфрамом. Это позволяет увеличить диаметр проволоки и соответственно повысить механическую прочность подогревателя. КERN подогревателя из сплава ВР более дуктилен; температура его рекристаллизации на 150—200° выше, чем у керна из вольфрама ВА3. Кроме того, рений и его сплавы с вольфрамом менее активны, чем вольфрам, по отношению к алунду, что препятствует ухудшению изоляционных свойств покрытия при повышенных температурах. На рис. 9-5 приведена зависимость удельного сопротивления сплава вольфрама с рением (21 %) от температуры.

К проволоке керна подогревателя предъявляются определенные требования: она не должна быть хрупкой, поверхность ее должна быть гладкой с металлическим блеском, без трещин; сечение проволоки не должно быть эллипсным, а диаметр должен быть постоянен по всей ее длине.

До переработки в кERN вольфрамовая проволока подвергается очистке электролитическим травлением в щелочи и прокаливанием в водороде.

Для навивки спиралей применяются специальные станки. Складные подогреватели изготавливаются на

автоматах. Спиральные подогреватели навиваются на молибденовом керне, который впоследствии вытравливается.

Отжиг кернов подогревателей проводится с целью их очистки, а также для закрепления формы, полученной после навивки. Для очистки керны отжигаются в водороде при 1 100—1 200° С. Закрепление формы кернов производится также отжигом их в водороде, но при более высокой температуре (1 300—1 500° С); температура отжига некоторых типов кернов подогревателей, работающих при повышенной температуре, может достигать 1 700° С.

Для низкотемпературного отжига водород должен иметь влажность, соответствующую точке росы, в пределах от +8 до —10° С. Точка росы водорода для отжига при более высокой температуре (1 300—1 700° С) должна быть не хуже —15° С.

После навивки подогревателя молибденовая проволока удаляется травлением в смеси азотной и серной кислот, взятых в равных частях по объему и разбавленных водой. Объем воды обычно равен одной пятой общего объема кислот. Травление проводят при комнатной температуре или с нагревом до 80° С. Время травления проволоки различно и зависит от размеров и типа подогревателей.

После травления подогреватели промываются холодной и горячей водой (кипячение), затем дистиллированной водой с добавлением аммиака (1 : 1) и еще раз горячей дистиллированной водой; затем они ополаски-

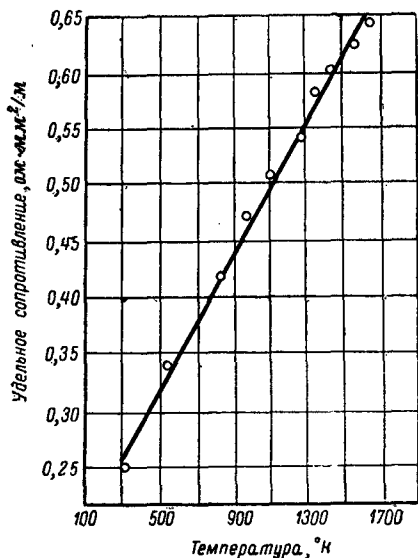


Рис. 9-5. Зависимость удельного сопротивления проволок из сплава вольфрама с рением (21% Re) от температуры.

ваются этиловым спиртом и сушатся при температуре 80—90° С.

Ниже приводится примерная схема технологического процесса изготовления кернa подогревателя (бифилярная спираль).

Контроль проволоки → Навивка спирали → Обезжиривание → Отжиг в водороде → Резка заготовок → Отжиг в водороде → Намотка бифиляра → Посадка на оправку → Отжиг в водороде → Снятие с оправки → Вытравливание молибденового кернa → Контроль

При изготовлении кернов подогревателей большое значение имеет степень чистоты водорода, влияющая на качество поверхности кернов. От качества поверхности в значительной степени зависит прочность и долговечность алундового покрытия. На механическую прочность вольфрамовых кернов оказывают отрицательное влияние незначительные загрязнения их поверхности никелем и железом.

Материалы изоляционного покрытия. Основным материалом для изоляционного покрытия подогревателей служит плавная окись алюминия (алунд). Окись алюминия имеет преимущество перед некоторыми другими окислами: инертность по отношению к вольфраму (при температуре 1 200—1 300° С) и высокую электрическую прочность.

Кроме алунда, наиболее подходящим материалом для подогревателей является окись бериллия. Она обладает высокой температурой плавления (2 530° С) и хорошими изоляционными свойствами. Смеси окиси алюминия с окисью бериллия могут быть использованы для подогревателей с повышенной температурой.

Большое значение для качества изоляционного слоя имеет степень чистоты алунда и его зернистость. Для изготовления алунда применяется глинозем марок Г-0, Г-1 и Г-2, подвергаемый электроплавке и дроблению. Алунд содержит примеси (Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 и др.), которые определяют марку микропорошка. В табл. 9-3 приведены данные о содержании химических примесей в алунде, а в табл. 9-4 приведен его зерновой состав.

Загрязнение алунда окислами щелочных и щелочно-земельных металлов, железа и др. примесями значительно ухудшает качество изоляционного покрытия.

Важное значение имеет степень усадки покрытия, происходящая при спекании его в водороде. Эта усадка

Содержание примесей в порошках алунда

Марка порошка	Содержание химических примесей, %					Физико-химические свойства
	Щелочь в пересчете на Na_2O	Fe_2O_3	Cl'	Fe'	SiO_2	pH
КВК „Экстра“	0,09	0,05	0,001	0,01	0,05—0,2	6,7—8,5
КВК	0,09	0,05	0,001	0,01	0,05—0,2	6,7—8,5
КВ	0,09	0,05	0,001	0,01	0,05—0,2	6,7—8,5
К-1	0,2	0,06	0,002	0,015	0,1—0,4	—
К-1-К	0,2	0,06	0,002	0,015	0,1—0,4	6,7—8,5

зависит от зернового состава и степени чистоты алунда: чем меньше зерна алунда и чем больше он содержит примесей, тем больше его усадка. При очень большой усадке наблюдается растрескивание алундового покрытия.

В табл. 9-5 и 9-6 приведены данные о некоторых свойствах окиси алюминия и окиси бериллия.

Таблица 9-4

Зерновой состав и некоторые свойства алунда

Распределение зерен по фракциям, %				Насыпной вес, г/см^3	Объемная усадка, %	Механическая прочность, $\text{кг/стандартный образец}$
до 3 мкм	3—6 мкм	6—9 мкм	9—20 мкм			
80—95	5—18	0,5—6	Менее 1,0	0,9	Не более 20	Не менее 10

Способы нанесения алунда. В настоящее время для нанесения алунда на керны подогревателей применяют электрофорезный метод (катафорез и анафорез), метод пульверизации и метод механической протяжки. Наиболее распространенным является метод катафореза.

При катафорезе частицы алунда, имеющие обычно размер от 0,1 до 5 мкм (твердая фаза суспензии), заряжены положительно и под влиянием внешнего потенциала перемещаются в дисперсионной среде (жидкая фаза суспензии, состоящая из органических жидкостей) к ка-

**Электрические свойства окиси алюминия
и окиси бериллия**

Свойства	Окись алюминия сплавленная	Окись алюминия спеченная	Окись бериллия спеченная
Электрическая прочность, $\kappa\text{в}/\text{мм}$. . .	10—16	10	—
Удельное объемное сопротивление, $\text{ом}\cdot\text{см}$	10^{14} — 10^{15}	10^{16}	10^{16}
Диэлектрическая проницаемость:			
60 гц	8,4—8,5	—	—
10 ⁶ гц	8,3—8,4	9,6	5,8
Тангенс угла диэлектрических потерь:			
60 гц	0,0013—0,0015	—	—
10 ⁶ гц	0,0007—0,0010	0,0006	—

тоду. Частицы алунда имеют «естественный» отрицательный заряд и для того, чтобы зарядить их положительно, в суспензию добавляется небольшое количество электролита — нитрата церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Положитель-

Таблица 9-6

Некоторые свойства окиси алюминия и окиси бериллия

Свойства	Окись алюминия сплавленная	Окись алюминия спеченная	Окись бериллия спеченная
Механические свойства			
Предел прочности при разрыве, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.	140—1 750	1 050	700
Предел прочности при изгибе, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.	1 400—3 150	3 360	1 400
Физические и тепловые свойства			
Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	3,8—3,6	3,6	2,9
Теплопроводность, $\text{ккал}/\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град}$. .	2,52—18,03	19,47	160,44
Удельная теплоемкость, $\text{ккал}/\text{кг}\cdot\text{град}$.	—	0,2	0,24
Коэффициент теплового расширения на 1°C 10^{-4}	1,8—2,6	—	—

но заряженные ионы церия адсорбируются частицами алунда, чем и обуславливается их заряд и передвижение в электрическом поле в направлении к отрицательному электроду.

Скорость движения частиц при электрофорезе (v) определяется уравнением

$$v = \frac{\beta \zeta E}{4\pi\gamma}, \quad (9-8)$$

где E — градиент потенциала;
 β — диэлектрическая постоянная;
 ζ — электрокинетический потенциал;
 χ — удельная электропроводность раствора;
 γ — вязкость среды.

Вес осаждаемого в процессе катафореза алунда зависит от времени и от напряжения на электродах. Кроме того, скорость осаждения зависит от концентрации церия и нитроклетчатки в суспензии. Наличие в суспензии посторонних примесей (загрязнений) отрицательно влияет на процесс осаждения алунда. Так, например, наблюдаемое при наличии примесей явление электролиза, приводящее к выделению водорода на керне подогревателя, значительно ухудшает качество покрытия.

Ниже приводится состав одной из суспензий, применяемых для нанесения покрытия методом катафореза [Л. 3]:

Алунд	400 г
Метанол	600 мл
6%-ный раствор нитроклетчатки . .	120 мл
3%-ный раствор нитрата церия . . .	20 мл

Иногда в суспензию добавляется тальк (от 2 до 10%) с целью увеличения механической прочности покрытия. Однако при этом снижается сопротивление покрытия. Известна также рецептура суспензии, состоящей из ацетона, алунда и гидроокиси алюминия, позволяющая получать более плотные изоляционные покрытия.

Нанесение слоя алунда производится на специальных катафорезных станках [Л. 3].

Одним из более современных методов нанесения алунда является метод анафореза, при котором покрытие обычно осуществляется на тех же катафорезных станках.

В отличие от суспензии, применяемых для катафорезного нанесения слоя алунда, в анафорезные суспензии не вводится специальное вещество (электролит) с целью заряда частиц алунда, так как последние уже имеют

«естественный» заряд, который создается примесями, имеющимися в алунде еще до изготовления суспензии.

Вследствие недостаточной заряженности анафорезных суспензий при осаждении слоя алунда возникает необходимость в увеличении напряженности поля до 40—50 в/см (вместо 10—12 в/см при катафорезе). В этих условиях скорость частиц алунда значительно возрастает по сравнению со скоростью частиц в катафорезных суспензиях; поэтому покрытие приобретает большую плотность и вес его увеличивается. Вследствие отсутствия в анафорезных суспензиях электролита в процессе осаждения алунда не возникает электролиз, приводящий обычно к выделению газообразных продуктов, ухудшающих качество покрытия.

Таким образом, метод анафореза дает следующие преимущества по сравнению с методом катафореза: 1) покрытие получается более плотным и при желании более толстым; 2) оно имеет меньше дефектов (кратеров, набросов и т. д.); 3) не загрязняется примесями электролита, так как последний не вводится в суспензию.

Недостатки анафореза:

1. Нерегулируемость заряда частиц алунда. В процессе осаждения электропроводность анафорезных суспензий уменьшается вследствие испарения ацетона, что влияет на диссоциацию примесей и, следовательно, на заряд частиц.

2. Вследствие малой рассеивающей способности суспензий возникает эффект экранирования, приводящий к неравномерности покрытия по толщине.

3. Состав суспензии приходится подбирать в зависимости от формы и размера подогревателя.

Вследствие недостаточной изученности анафорезного процесса в настоящее время существует разнообразие как в рецептуре анафорезных суспензий, так и в режимах покрытия. Ниже приводится один из рецептов анафорезной суспензии:

Алунд KB (или К-1)	60,3%	(вес)
Ацетон	7,5%	"
Амилацетат	30,1%	"
Раствор коллоксилина (вязкость 80 спз)	2,1%	"

Большое значение для качества анафорезных суспензий имеет степень чистоты исходных материалов. Очист-

ка ацетона осуществляется многократной его перегонкой. Амилацетат и бутилацетат контролируются по кислотности (кислотность не должна превышать 0,005%). Снижение кислотности достигается перегонкой после добавки углекислого натрия, промывкой дистиллированной водой и другими способами.

Вес алундового покрытия увеличивается при увеличении напряжения и времени осаждения (рис. 9-6). Скорость осаждения возрастает пропорционально содержанию алунда; кроме того, она зависит от содержания ацетона в суспензии.

С целью устранения недостатков, присущих суспензиям, применяемым при катафорезе (токсичность, огнеопасность, высокая стоимость), в настоящее время разработан метод электрофореза из водной среды. Этот метод основан на подборе растворимых в воде стабилизатора и электролита, обеспечивающих устойчивость суспензии и заряд частиц алунда. Для водных суспензий нашел применение синтетический полиэлектролит — натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты. Метод электрофореза из водных суспензий пока не получил достаточно широкого применения. Широко распространенный метод нанесения алунда — пульверизация, применяется главным образом при изготовлении крупногабаритных подогревателей, а также в том случае, когда требуется получить большую толщину алундового покрытия. Иногда для нанесения покрытия применяется комбинированный метод, состоящий в катафорезном осаждении алунда с последующим нанесением его пульверизацией.

Суспензия для пульверизации состоит из алунда, амилацетата и биндера (например, в весовых частях соответственно: 2,5 : 4 : 1); иногда в суспензию добавляется тальк. Нанесение покрытия осуществляется с помощью

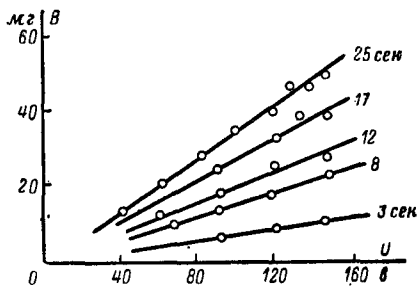


Рис. 9-6. Характер зависимости при веса алундового покрытия B от времени осаждения и напряжения.

пульверизатора. Суспензия распыляется очищенным воздухом, поступающим в пульверизатор под давлением 3—5 ат. Качество покрытия зависит от характера и формы струи. Регулировка струи осуществляется изменением зазора между соплом и иглой, а также подбором состава суспензии. Для получения покрытия нужного качества применяют различные головки пульверизатора с набором сопел и игл.

К недостаткам метода пульверизации относится значительная потеря суспензии; кроме того, имеет место неравномерность алундового покрытия по толщине.

С целью увеличения плотности и механической прочности алундового покрытия, кроме смесей, состоящих из алунда и талька, применяются смеси (экспериментальные):

а) Al_2O_3 и BeO (1 : 1 в молярных долях);

б) Al_2O_3 и SiO_2 (4 : 1 по весу).

Применяют также двухслойное покрытие; первый слой состоит из алунда и силиката циркония ZrSiO_4 (4 : 1); второй слой состоит из алунда с добавкой к нему талька. Пока эти покрытия не получили достаточно широкого распространения.

Обжиг алундового покрытия. Алундовое покрытие после нанесения его на керн подогревателя обжигается в водороде при температуре от 1600 до 1750°С. Время обжига колеблется от долей минуты до нескольких минут. Температура и время для этой операции подбираются в зависимости от требований, предъявляемых к подогревателю: прочности покрытия, его усадки, прочности проволоки и т. д., а также от типа подогревателя и способа нанесения алунда. В табл. 9-7 приведен примерный режим обжига подогревателей.

Увеличение температуры и времени обжига увеличивает механическую прочность и плотность алундового покрытия, однако при этом снижается прочность керна подогревателя вследствие рекристаллизации вольфрама. Повышенная влажность водорода при высокой температуре обжига увеличивает прочность алундового покрытия, но при этом снижается прочность керна подогревателя вследствие увеличения его хрупкости. Поэтому при выборе режима обжига необходимо учитывать диаметр проволоки, форму спирали и условия работы подогревателя в приборе.

Основные дефекты, наблюдаемые при обжиге подогревателей, следующие [Л. 3]:

а) Пониженная прочность покрытия. Этот дефект имеет место при пониженной температуре или при недостаточном времени обжига.

Таблица 9-7

Режимы обжига подогревателей

Тип подогревателя	Способ покрытия	Примерный режим	
		Температура, °С	Время, мин
Складные (петлевые)	Катафорез	1 540—1 700	0,5—5
	Анафорез	1 640—1 750	3—10
Спиральные	Катафорез	1 500—1 700	3—8
	Анафорез	1 650—1 750	5—10
Бифилярные	Пульверизация	1 500—1 700	3—10
	Катафорез	1 600—1 700	3—10
	Анафорез	1 650—1 750	3—10
	Пульверизация	1 500—1 700	3—10

б) Осыпание и сколы покрытия. Дефект наблюдается обычно при преждевременном выгорании биндера (до начала спекания).

в) Окисление концов кернов подогревателей. Причиной окисления может быть повышенное содержание кислорода (плохая очистка водорода, «подсос» в печах).

г) Повышенная хрупкость керна; она может возникнуть вследствие недостаточной очистки проволоки от следов углерода или вследствие загрязнения водорода углеводородами (образование карбида вольфрама).

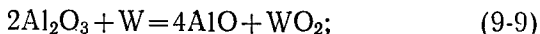
д) Потемнение поверхности алундового покрытия. Причина дефекта — загрязнение суспензии, печи или водорода.

Более подробные сведения о технологии изготовления подогревателей оксидных катодов можно найти в [Л. 3, 4].

9.3. ПОДОГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ КАТОДОВ С ПОВЫШЕННОЙ РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Как уже упоминалось, для металлопористых катодов обычные алундированные подогреватели в большинстве случаев не пригодны вследствие того, что при рабочей температуре подогревателей этих катодов (1 500—

1700°С) наблюдается интенсивное взаимодействие вольфрама с алундом, приводящее к разрушению последнего. Реакция протекает по уравнениям:



На более холодных частях катода и подогревателя возможна реакция: $3\text{WO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{W}$. В результате этого взаимодействия изоляционный слой подогревателя загрязняется, а на стенках керна катода образуется налет, состоящий из W, Al, Al_2O_3 и WO_2 . Кроме того, разрушение покрытия, вероятно, происходит вследствие окисления вольфрама кислородом, сорбированным алундом [Л. 5].

В настоящее время известны следующие типы подогревателей для металлопористых катодов: 1) Вольфрамовые или вольфрамово-ренийевые подогреватели без алундового покрытия. Этот тип подогревателя может изготавливаться как с алундовым фиксатором, так и без него. 2) Подогреватели, обеспечивающие передачу тепла не излучением, а теплопроводностью.

Кроме того, предполагается, что для катодов с повышенной рабочей температурой в будущем возможно создание подогревателей, аналогичных подогревателям оксидных катодов, состоящих из проволоки тугоплавкого металла и изоляционного покрытия. Материал керна и изоляционное покрытие таких высокотемпературных подогревателей должны быть достаточно инертными при 1500—1700°С. Такие керны, вероятно, могут быть изготовлены из химически малоактивных тугоплавких металлов и их сплавов — например, осмия, иридия, рения, рутения и др. Материалом для покрытия могут служить беспористые (оплавленные) тугоплавкие окислы.

Перспективным также является применение подогревателей с повышенной излучающей способностью (подогреватели с «черненной» поверхностью), позволяющей снизить их рабочую температуру.

Подогреватели без алундового покрытия. Подогреватели без алундового покрытия (рис. 9-7) могут работать при более высокой температуре, чем обычные. Применение таких подогревателей встречает затруднение вследствие большей вероятности замыканий, возникающих

как между отдельными витками проволоки, так и между проволокой и керном катода. В ряде случаев при благоприятных условиях расположения подогревателя внутри керна катода возможно использовать такие подогреватели без специального крепления.

Возможность исключить замыкания достигается применением специального керамического фиксатора (стержня, шайбы и т. д.), который центрирует подогре-

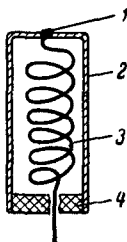


Рис. 9-7. Подогреватель без алундового покрытия.

1 — место спая подогревателя с корпусом L-катода; 2 — корпус L-катода; 3 — подогреватель; 4 — центрирующая шайба.

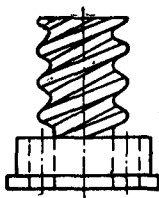


Рис. 9-8. Стержень-фиксатор из спеченного алунда для бифилярного подогревателя (без алундового покрытия).

ватель, закрепляет его в определенном положении и предотвращает этим возможность замыкания [Л. 6]. Так как фиксатор представляет собой достаточно хорошо спеченный малопористый алунд, соприкасающийся с проволокой лишь в отдельных точках, то химическое взаимодействие между вольфрамом и алундом в этом случае незначительно.

Алундовые фиксаторы изготавливаются обычно из алундовой массы литьем под давлением. Они чаще всего применяются для металлопористых катодов ториевого типа. На рис. 9-8 показан такой стержень-фиксатор с резьбой. На рис. 9-9 показаны L-катод и пропитанный металлопористый катод с подогревателями на алундовом фиксаторе, а на рис. 9-10 некоторые типы алундовых фиксаторов с закрепленной на них проволокой без алундового покрытия.

Подогреватели с передачей тепла теплопроводностью. При заполнении пространства катод-подогреватель твер-

дым веществом, прилегающим достаточно плотно к керну катода и к подогревателю, передача тепла осуществляется не излучением, а теплопроводностью, при этом перепад температуры между катодом и подогревателем значительно уменьшается. Подогреватель в этом случае работает при температуре, лишь незначительно отличающейся от температуры катода. Вследствие снижения температуры по-

догревателя долговечность его увеличивается.

Возможно применение двух вариантов таких подогревателей:

а) подогреватели, в которых заполняющее вещество представляет собой изолятор (кern подогревателя может не иметь изоляционного покрытия);

б) подогреватели, в которых заполняющее вещество — проводник, а kern подогревателя покрыт изоляционным слоем.

По расчету перепад температуры между катодом и подогревателем при заполнении

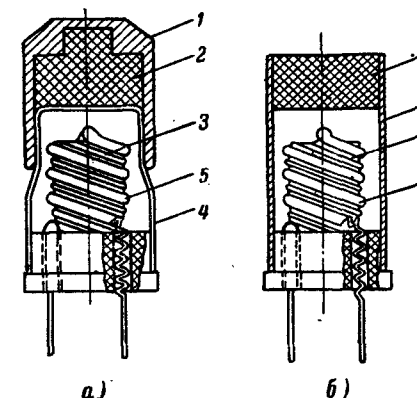


Рис. 9-9. L-катод и пропитанный алюминатный катод с подогревателем, укрепленным на алундовом стержне-фиксаторе.

а — L-катод; 1 — губка катода (колпачок); 2 — двойной карбонат; 3 — kern подогревателя; 4 — корпус катода; 5 — алундовый фиксатор.

б — пропитанный кагод; 1 — губка катода; 2 — корпус катода; 3 — kern подогревателя; 4 — алундовый фиксатор.

алундом составляет менее 50°C . Экспериментальные исследования показывают, что этот перепад зависит от эффективности контакта между поверхностями керна катода, заполнителя и керна подогревателя.

Подогреватели с заполнителем, представляющим собой изолятор, изготавливаются следующим образом.

В корпус катода вставляется подогреватель и пространство заполняется суспензией, состоящей из порошкообразного изоляционного материала, органической жидкости (бутилацетат, амилацетат, ацетон, этиловый спирт и др.) и биндера (раствор нитроцеллюлозы). После просушки до полного удаления органической жидкости

порошок изолятора подвергается спеканию (обычно в водороде). Температура и время спекания устанавливаются в зависимости от природы изолирующего вещества.

Введение изолятора может осуществляться как в готовый катод, так и в корпус без губки (эмиттера). В качестве изолятора может быть использован алунд, смесь алунда с окисью бериллия, а также другие комбинации различных окислов. Хорошие результаты получаются

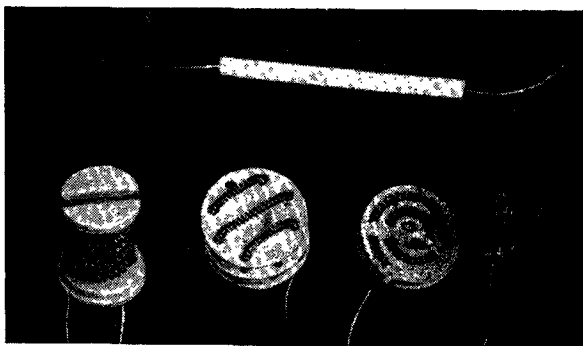


Рис. 9-10. Подогреватели для металлопористых катодов без алундового покрытия, закрепленные на различных алундовых фиксаторах.

при применении смеси алунда и окиси бериллия, взятых в молярном соотношении 1 : 1. Эта смесь предварительно спекается и измельчается. Она обладает хорошей теплопроводностью и адгезионной способностью; усадка ее при спекании незначительна. Однако широкому применению смеси из алунда и окиси бериллия препятствует значительная токсичность последней.

Возможно также применение в качестве заполнителя чистого алунда. Хорошее заполнение может достигаться с помощью центрифуги, работающей при большом числе оборотов, вибраторов и т. д.

В случае применения в качестве заполнителя материала с хорошей электропроводностью, например, порошков тугоплавких металлов или их смесей, керн подогревателя должен иметь изоляционное покрытие. Это покрытие должно быть достаточно плотным, без малейших

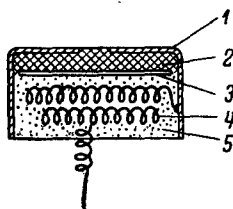
дефектов, так как наличие дефектов приводит к замыканию частей подогревателя и нарушению их работы вплоть до перегорания.

Изготовление суспензии, заполнение ею пространства катод-подогреватель, сушка и спекание осуществляются так же, как и при изготовлении подогревателей с наполнителем, состоящим из изоляционного материала.

В качестве металлического наполнителя нашел применение порошок молибдена. С целью снижения температуры спекания, что весьма существенно как для катода, так и для подогревателя, к молибденовому порошку могут добавляться примеси различных веществ, снижающих температуру спекания. С целью уменьшения усадки заполнителя, приводящей к образованию зазора, целесообразно применять порошки, состоящие из однородных по размеру и форме зерен. Однако такие порошки пока не изготавливаются.

Рис. 9-11. Подогреватель с наполнителем, размещенный в камере металлопористого катода.

- 1 — керн катода; 2 — губка;
3 — молибденовая шайба;
4 — подогреватель; 5 — за-
полнитель.



Заполнитель может применяться не только в виде су-

спензии, но и в сухом состоянии. Для лучшего уплотнения порошка в керне катода применяется прессование, вибрация и т. д. Металлопористый катод с подогревателем, в котором применен заполнитель, показан на рис. 9-11.

Заполнение пространства катод — подогреватель применяется и для оксидных катодов. Известны катоды торцевого типа, в которых применяемый заполнитель представляет собой сплав из 50% молибдена и 50% никеля (по весу).

Известен подогреватель для металлопористых катодов торцевой формы, у которого передача тепла от подогревателя к эмиттирующей поверхности катода осуществляется теплопроводностью с помощью металлического или керамического штыря, контактирующего с эмиттирующей поверхностью катода (рис. 9-12). Поверхность металлического штыря покрывается тонким плотным изоляционным слоем и на нем крепится воль-

фрамовый подогреватель (изоляционный слой может наноситься как на поверхность штыря, так и на вольфрамовый подогреватель). В случае применения керамического штыря необходимость в нанесении изоляционного слоя отпадает.

Достаточно надежным является подогреватель, представляющий собой монофиляр, помещенный в тонкие трубочки из алунда, спеченного при высокой температуре [Л. 2]. Такой подогреватель показан на рис. 9-10. Наибольшую трудность при изготовлении таких подо-

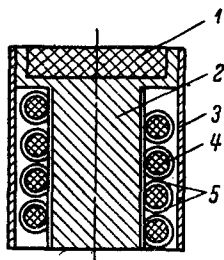


Рис. 9-12. Подогреватель штыревого типа.

1 — губка; 2 — металлический штырь; 3 — керн катода; 4 — вольфрамовая проволока; 5 — алундовое покрытие.

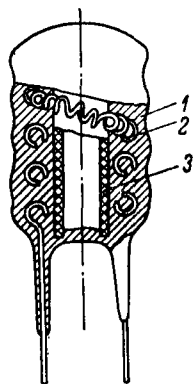


Рис. 9-13. Подогреватель с вакуумноплотным покрытием («корольков»).

1 — вакуумноплотная изолирующая масса; 2 — керн подогревателя; 3 — алундовая трубочка.

гревателей представляет изготовление алундовых трубочек малого диаметра.

С целью уменьшения разрушения изоляционного покрытия вследствие взаимодействия алунда с вольфрамом могут применяться подогреватели в форме так называемых «корольков», представляющих собой толстый слой спеченного при высокой температуре вакуумноплотного алунда (или алунда, пропитанного окисью бериллия), который плотно окружает вольфрамовый керн подогревателя. На рис. 9-13 показан один из таких подогревателей. Для катодов с более высокой рабочей температурой (1 400—1 700°С), например боридных, ториевооксидных и др., применяются вольфрамовые подогреватели без алундового покрытия.

Для боридных катодов находит применение вольфрамовый подогреватель, обеспечивающий нагревание катода за счет термоэмиссии с подогревателя. Такой подогреватель эффективно работает только после его специальной обработки внутри боридного катода (например, катода торцевой формы). Специфичность обработки состоит в том, что подогреватель нагревается до высокой температуры ($2\,000^{\circ}\text{C}$), разность потенциалов между катодом и подогревателем составляет $300\text{—}400\text{ в.}$ Через некоторое время температура подогревателя снижается до $1\,200^{\circ}\text{C}$, а разность потенциалов уменьшается до 40 в. После такой обработки подогреватель достаточно устойчиво может работать более $1\,000\text{ ч.}$ Можно предположить, что вольфрамовый подогреватель работает как пленочный катод, образующийся вследствие напыления на вольфрам продуктов испарения с внутренней поверхности катода.

На долговечность подогревателей оксидных катодов, как уже отмечалось, оказывает влияние главным образом химическое взаимодействие вольфрама с алундом. При повышенной температуре возрастают токи утечки, появляется собственная проводимость алунда. Кроме того, для подогревателей опасны механические перегрузки (осыпание алунда). Все же долговечность подогревателей при рабочей температуре катода $750\text{—}800^{\circ}\text{C}$ составляет несколько тысяч часов.

Долговечность подогревателей на керамическом фиксаторе, применяемых при рабочей температуре катода $1\,150\text{—}1\,200^{\circ}\text{C}$, более $1\,000\text{ ч.}$ Они обладают высокой механической прочностью и мало отличаются по экономичности от подогревателей оксидных катодов.

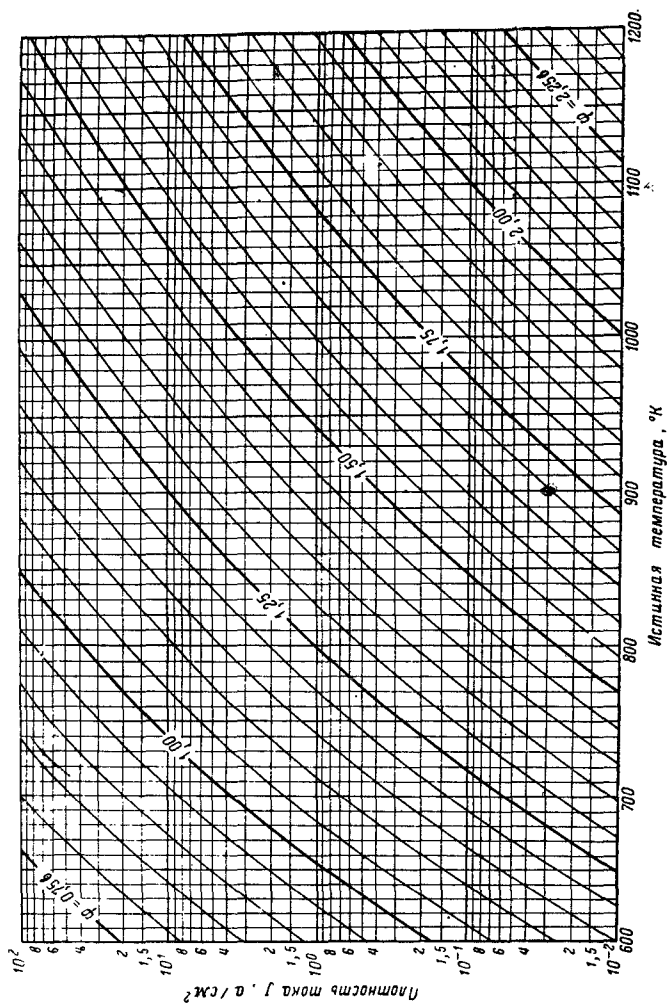
Подогреватели с заполнителем должны иметь наибольшую долговечность по сравнению с другими типами подогревателей, так как их температура лишь незначительно отличается от температуры катода, т. е. она достаточно низка. Однако такая долговечность подогревателей может быть получена только после улучшения качества заполнителя и увеличения эффективности заполнения пространства катод-подогреватель. В настоящее время долговечность подогревателей с заполнителем приблизительно такая же, как и у подогревателей без алундового покрытия (на керамических фиксаторах).

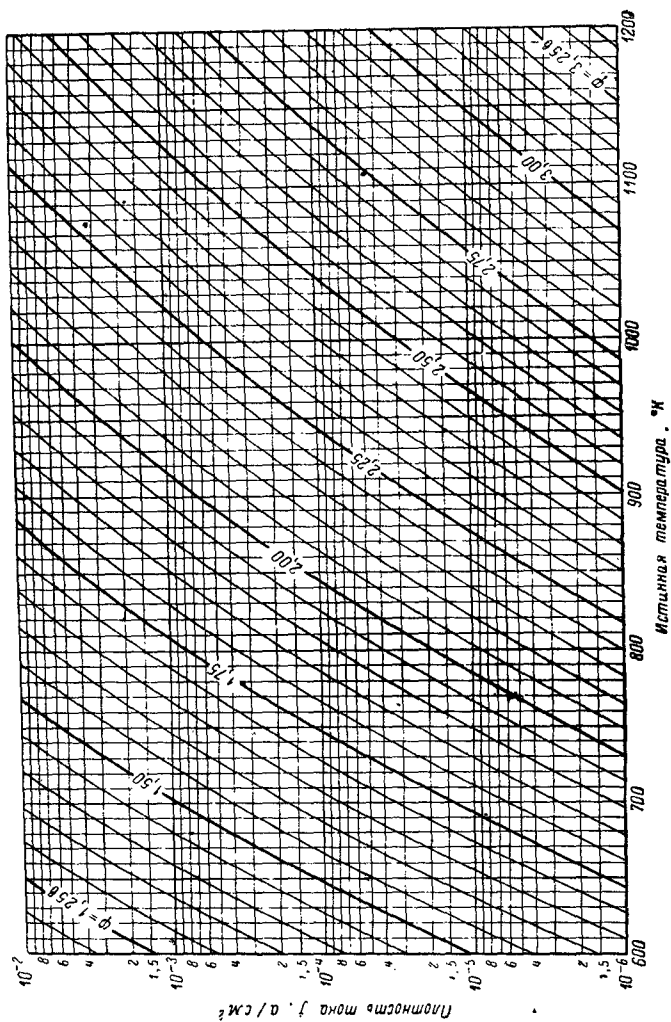
ЛИТЕРАТУРА

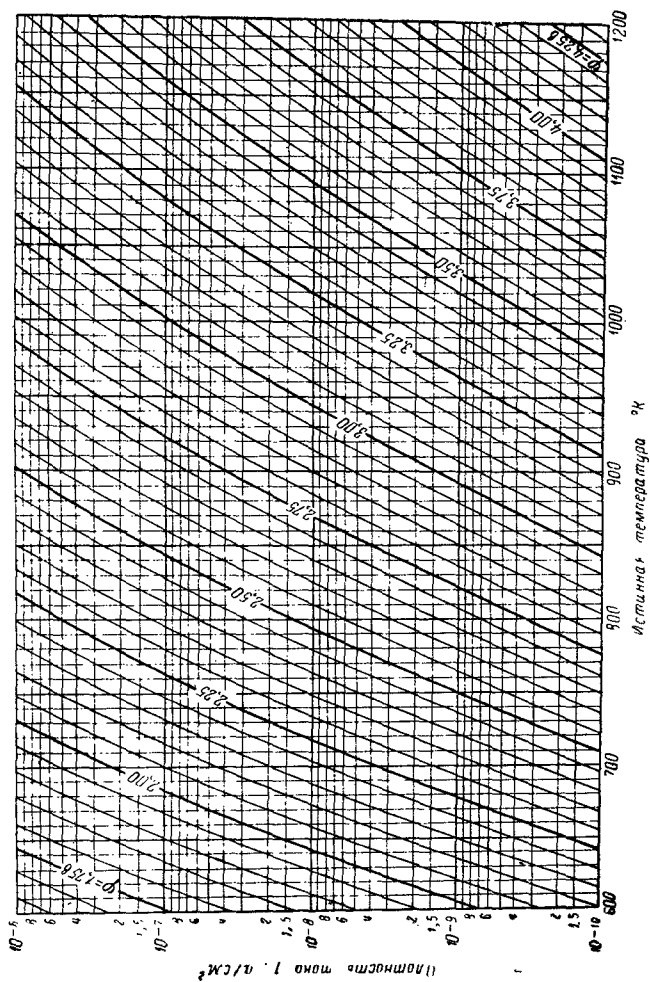
1. Hu'ber H., Le Vide, 1958, 77, 223—225.
 2. Huber H., Mickrowellenröhren, Braunschweig, 1960, 573—575.
 3. Семенов Ю. А., Производство подогревателей катодов электровакуумных приборов, Госэнергоиздат, 1962.
 4. Блискунов Н. А., Каменецкий И. Я., Технология производства электровакуумных приборов, Госэнергоиздат, 1959, т. 1.
 5. Metson G., Rickard E., Hewlett F., Proc. IEE, 1955, 102B, 678.
 6. Мельников А. И., Тимошин Л. А., Култашев О., Авторское свидетельство № 136823, 1960, Бюллетень изобретений, № 6, 1961.
-
-
-

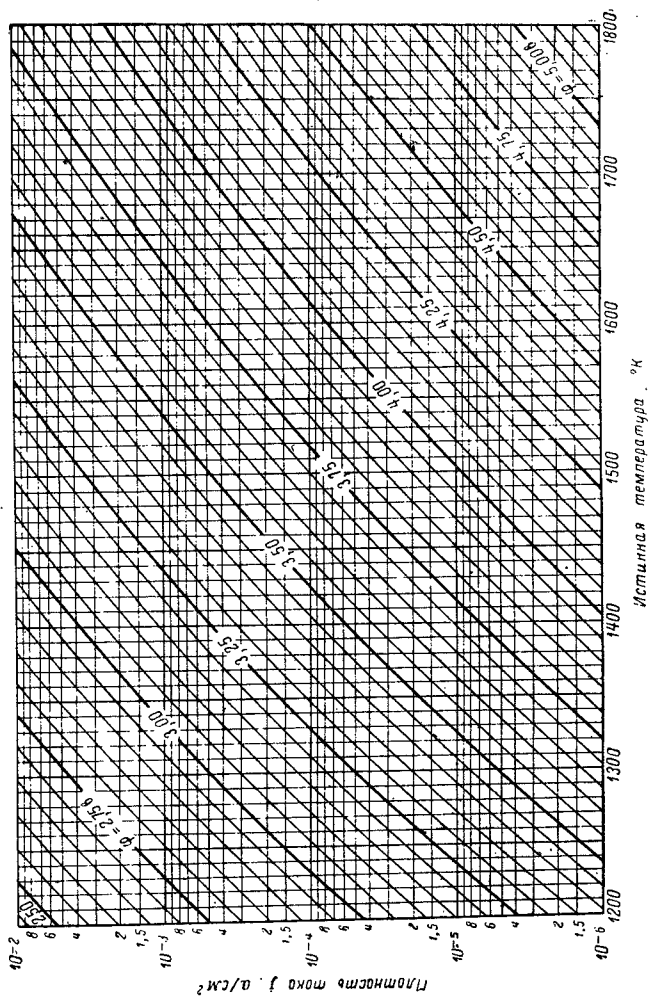
ПРИЛОЖЕНИЯ

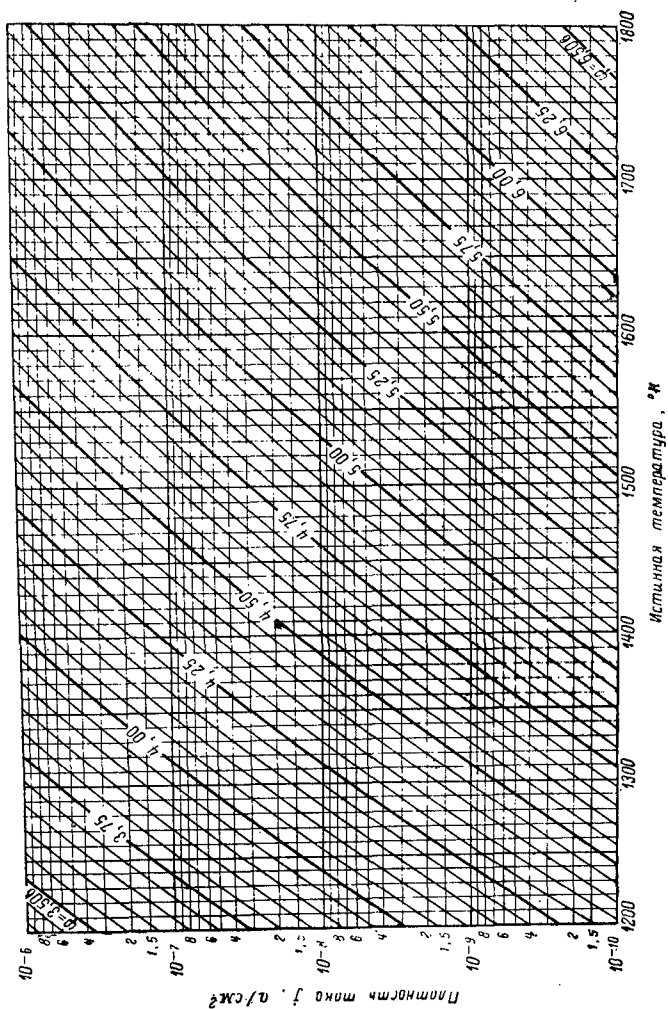
ПРИЛОЖЕНИЕ 1-1
ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА ЭМИССИИ КАТОДОВ С РАЗЛИЧНОЙ РАБОТОЙ ВЫХОДА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

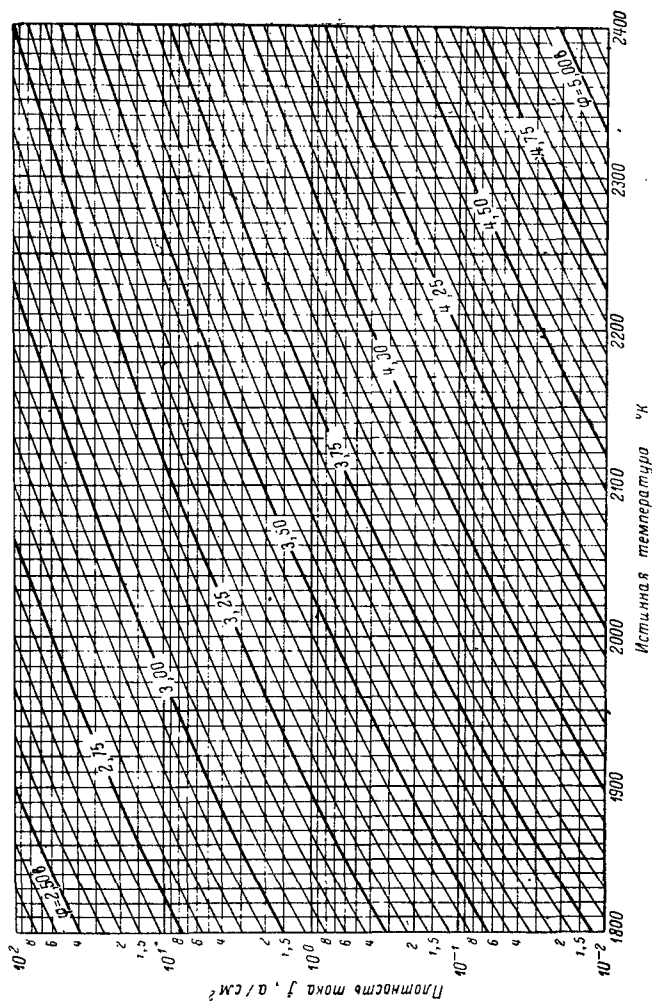


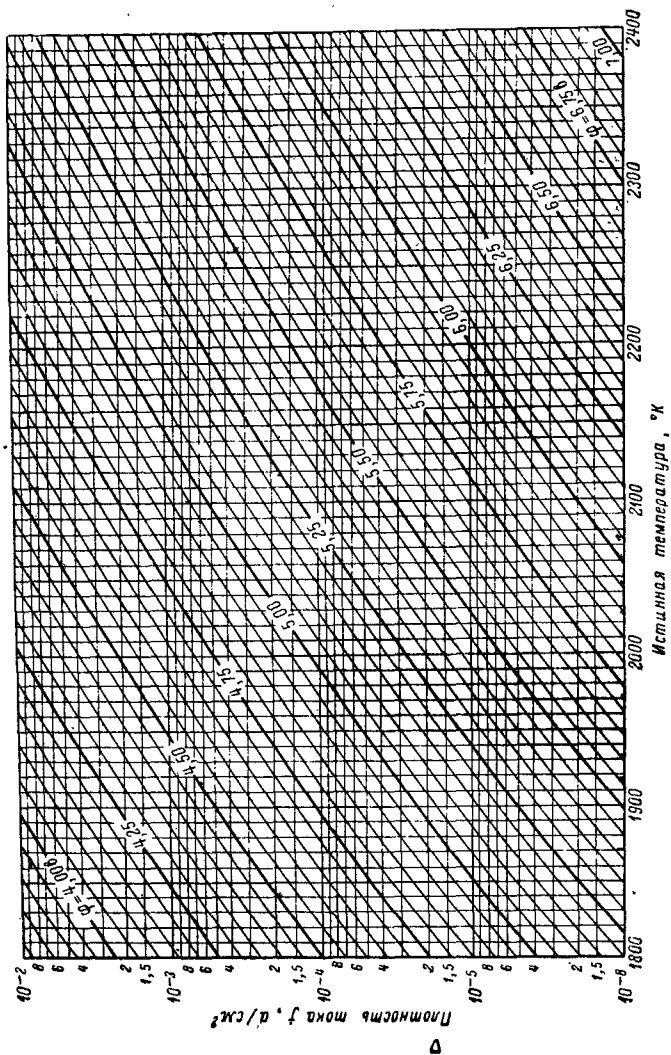


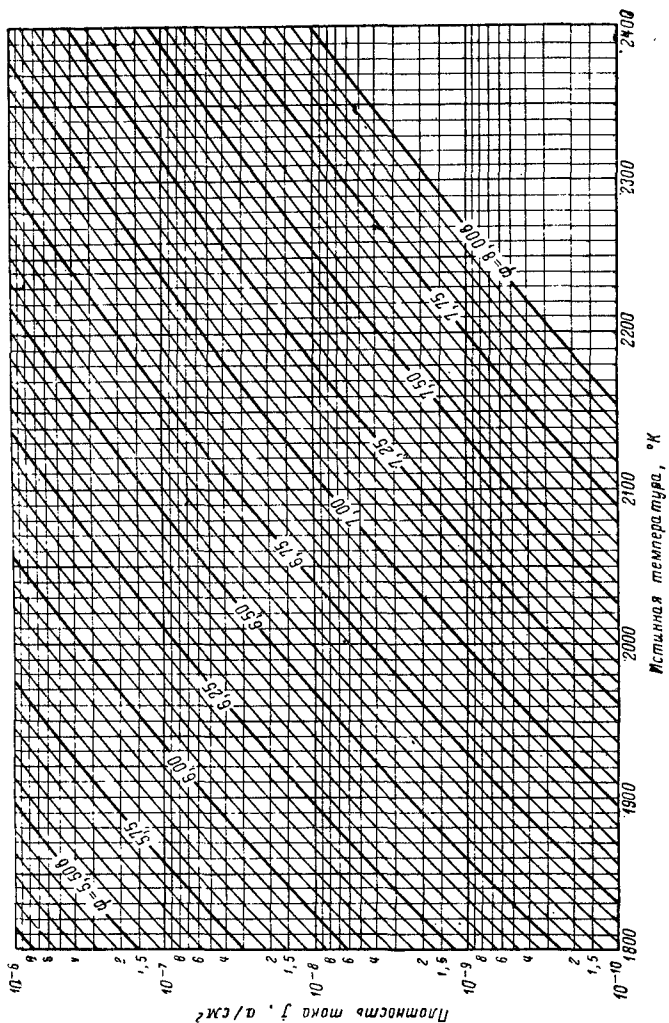












ИСТИННЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ОТВЕЧАЮЩИЕ ЧЕРНЫМ ЯРКОСТНЫМ ТЕМПЕРАТУРАМ,
ИЗМЕРЕННЫМ ОПТИЧЕСКИМ ПИРОМЕТРОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ
КОЭФФИЦИЕНТОВ ИЗЛУЧЕНИЯ¹

ϵ_λ	Яркие (измеренные) температуры, °C										
	700	800	900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 600	1 800	2 000
Истинные температуры, °C											
0,05	848	983	1 123	1 266	1 415	1 560	1 728	1 640	2 240	2 614	3 017
0,10	810	935	1 064	1 195	1 330	1 468	1 609	1 754	2 056	2 373	2 708
0,15	789	909	1 032	1 157	1 284	1 414	1 546	1 682	1 960	2 250	2 552
0,20	774	891	1 010	1 130	1 253	1 378	1 504	1 633	1 897	2 170	2 453
0,25	763	878	993	1 111	1 230	1 350	1 473	1 597	1 850	2 111	2 379
0,30	755	867	980	1 095	1 211	1 329	1 448	1 568	1 814	2 065	2 322
0,35	747	858	969	1 082	1 196	1 311	1 427	1 545	1 783	2 027	2 276
0,40	741	850	960	1 071	1 183	1 296	1 410	1 525	1 758	1 996	2 237
0,45	736	843	952	1 062	1 172	1 283	1 395	1 508	1 736	1 968	2 204
0,50	731	837	945	1 053	1 162	1 272	1 382	1 493	1 717	1 945	2 175
0,55	726	832	939	1 046	1 153	1 261	1 370	1 480	1 700	1 923	2 149
0,60	722	827	933	1 039	1 145	1 252	1 360	1 467	1 685	1 905	2 126
0,65	719	823	927	1 032	1 138	1 244	1 350	1 457	1 671	1 888	2 106
0,70	716	819	923	1 027	1 131	1 236	1 341	1 447	1 658	1 872	2 087
0,75	712	815	917	1 021	1 125	1 229	1 333	1 437	1 647	1 858	2 069
0,80	710	812	914	1 017	1 119	1 222	1 325	1 429	1 636	1 844	2 054
0,85	707	809	910	1 012	1 114	1 216	1 318	1 421	1 626	1 832	2 039
0,90	704	805	907	1 008	1 109	1 210	1 312	1 413	1 617	1 821	2 025
0,95	702	803	903	1 004	1 104	1 205	1 306	1 407	1 608	1 810	2 012
1,00	700	800	900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 600	1 800	2 000

¹ Температуры выражены в градусах Цельсия и вычислены для значения $\lambda = 0,65 \text{ мк}$ и $C_2 = 1,438 \text{ см} \cdot \text{град}$.

ГРАДУИРОВОЧНАЯ ТАБЛИЦА ТЕРМОПАРЫ ХРОМЕЛЬ-АЛЮМЕЛЬ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СВОБОДНЫХ КОНЦОВ, 0° С, ПО ГОСТ 3044-45

Температура рабочего конца термо- пары, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0,00	0,40	0,80	1,20	1,61	2,02	2,43	2,85	3,26	3,68
100	4,10	4,51	4,92	5,33	5,73	6,13	6,53	6,93	7,33	7,73
200	8,13	8,53	8,93	9,34	9,74	10,15	10,56	10,97	11,38	11,80
300	12,21	12,62	13,04	13,45	13,87	14,30	14,72	15,14	15,56	15,99
400	16,40	16,83	17,25	17,67	18,09	18,51	18,94	19,37	19,79	20,22
500	20,65	21,09	21,50	21,93	22,35	22,78	23,21	23,63	24,06	24,49
600	24,91	25,33	25,76	26,19	26,61	27,04	27,46	27,88	28,30	28,73
700	29,15	29,57	29,99	30,41	30,83	31,24	31,66	32,08	32,49	32,90
800	33,32	33,72	34,13	34,55	34,95	35,36	35,76	36,17	36,57	36,97
900	37,37	37,77	38,17	38,57	38,97	39,36	39,76	40,15	40,55	40,93
1 000	41,32	41,71	42,09	42,48	42,88	43,26	43,64	44,02	44,40	44,78

Термо-э. Д. с., мв

ГРАДУИРОВОЧНАЯ ТАБЛИЦА ТЕРМОПАРЫ ПЛАТИНРОДИЙ-ПЛАТИНА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СВОБОДНЫХ КОНЦОВ, 0°С, ПО ГОСТ 3044-45

Температура свободного конца термо- пары, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0,000	0,057	0,1150	0,176	0,237	0,301	0,366	0,432	0,500	0,569
100	0,640	0,712	0,786	0,861	0,937	1,014	1,093	1,173	1,254	1,337
200	1,421	1,508	1,596	1,684	1,772	1,861	1,950	2,040	2,130	2,220
300	2,311	2,402	2,494	2,586	2,678	2,773	2,866	2,960	3,054	3,149
400	3,244	3,339	3,435	3,531	3,627	3,723	3,819	3,916	4,014	4,112
500	4,211	4,310	4,410	4,509	4,609	4,709	4,810	4,911	5,012	5,113
600	5,214	5,316	5,419	5,522	5,625	5,728	5,832	5,936	6,041	6,146
700	6,251	6,356	6,462	6,568	6,675	6,782	6,889	6,996	7,104	7,214
800	7,323	7,432	7,541	7,651	7,761	7,871	7,982	8,093	8,205	8,317
900	8,429	8,541	8,654	8,767	8,881	8,995	9,109	9,223	9,338	9,453
1 000	9,569	9,685	9,801	9,918	10,036	10,153	10,271	10,389	10,507	10,626
1 100	10,745	10,864	10,984	11,104	11,224	11,345	11,466	11,587	11,709	11,831
1 200	11,954	12,074	12,194	12,315	12,435	12,555	12,675	12,796	12,906	13,037
1 300	13,158	13,279	13,390	13,520	13,640	13,760	13,880	14,000	14,121	14,241

Термо-э. д. с., мв

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Основные обозначения	5

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОКАТОДОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

1-1. Термоэлектронная эмиссия и работа выхода электронов .	7
1-2. Скорость испарения активного вещества. Долговечность термокатодов	14
1-3. Температура катода и методы ее измерения	17
1-4. Другие характеристики термокатодов	22
Литература	23

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ

2-1. Классификация оксидных катодов	24
2-2. Керн катода	26
2-3. Приготовление карбонатов щелочноземельных метал- лов	31
2-4. Нанесение карбонатных покрытий на керн катода . . .	37
2-5. Обезгаживание и активирование оксидных катодов . .	58
2-6. Эмиссионные и другие характеристики оксидных ка- тодов	79
2-7. Рабочие режимы и долговечность оксидного катода .	90
Литература	99

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ГУБЧАТЫЕ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫЕ КАТОДЫ

3-1. Катоды, насыщаемые активным веществом после спекания губки	103
--	-----

3-2. Губчатые оксидные катоды на ренийевом керне	117
3-3. Оксидные катоды тиратронов и газотронов	123
3-4. Прессованные губчатые оксидноникелевые катоды	127
Литература	131

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ

4-1. Введение	133
4-2. Технология изготовления катодов	135
4-3. Активирование ториевооксидных катодов	140
4-4. Основные характеристики ториевооксидных катодов	143
4-5. Влияние электронной бомбардировки на эмиссионные свойства окиси тория	147
4-6. Отравление ториевооксидных катодов	151
4-7. Режимы работы ториевооксидных катодов	153
4-8. Исследования окислов редкоземельных элементов в качестве активного вещества высокотемпературных катодов	155
Литература	158

ГЛАВА ПЯТАЯ

МЕТАЛЛОПОРИСТЫЕ КАМЕРНЫЕ КАТОДЫ (L-КАТОДЫ)

5-1. Конструкции катодов и материалы, применяемые для их изготовления	160
5-2. Изготовление катодов	169
5-3. Обработка катодов в вакууме	176
5-4. Свойства катодов	189
5-5. Применение катодов в приборах	200
Литература	201

ГЛАВА ШЕСТАЯ

МЕТАЛЛОПОРИСТЫЕ ПРЕССОВАННЫЕ И ПРОПИТАННЫЕ ВОЛЬФРАМО-БАРИЕВЫЕ КАТОДЫ

6-1. Общие сведения о металлопористых прессованных и пропитанных вольфрамо-бариевых катодах	203
6-2. Материалы, применяемые для изготовления катодов	206
6-3. Изготовление катодов	214
6-4. Обезгаживание и активирование катодов в диоде	217
6-5. Свойства катодов	218
6-6. Физические и химические процессы, происходящие во время изготовления и работы катодов	243
6-7. Особенности применения катодов в приборах	259
6-8. Полые катоды	265
Литература	273

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

КЕРМЕТКАТОДЫ

7-1. Технология изготовления керметкатодов	277
7-2. Пропитанные вольфрамо-ториевые катоды	282
	365

7-3. Активирование керметкатодов	283
7-4. Свойства керметкатодов	285
Литература	289

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

БОРИДНЫЕ КАТОДЫ

8-1. Свойства боридов	290
8-2. Приготовление эмиттирующих веществ	296
8-3. Нанесение покрытий из гексаборидов на металлические подложки	300
8-4. Прессованные катоды	304
8-5. Основные конструкции и свойства катодов из гексаборида лантана	309
8-6. Долговечность катодов из гексаборида лантана и области их применения	322
Литература	326

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ПОДОГРЕВАТЕЛИ ТЕРМОКАТОДОВ

9-1. Выбор подогревателя и его расчет	327
9-2. Материалы и технология изготовления подогревателей оксидных катодов	334
9-3. Подогреватели для катодов с повышенной рабочей температурой	343
Литература	351
Приложения	352

*Кудинцева Галина Алексеевна, Мельников Александр Иванович,
Морозов Александр Васильевич, Никонов Борис Пазлович*

Термоэлектронные катоды,

М.-Л., изд-во „Энергия“, 1966, 368 стр. с илл.

3-3-12
66—323

Редактор М. С. Кауфман

Техн. редактор Н. Т. Кривогин

Обложка художника Н. Т. Ярешко

Сдано в набор 29/XII 1965 г.

Подписано к печати 5/IV 1966 г.

Т-04063 Бумага типографская № 2 84×108¹/₃₂

Печ. л. 19,32 Уч.-изд. л. 19,21

Тираж 7 500 экз.

Цена 1 р. 07 к.

Зак. 2003

Московская типография № 10 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Шлюзовая наб., 10.

КНИГИ ПО РАДИОЭЛЕКТРОНИКЕ

Перечисленные в списке книги требуют во всех книжных магазинах.

В случае отсутствия этих книг в местных магазинах заказы следует направлять по адресу:

Москва, К-50, ул. Медведева, 1. Отдел «Книга — почтой» магазина № 8 технической книги.

Заказанные книги будут высланы по почте наложенным платежом в адрес заказчика.

Акишин А. И. Ионная бомбардировка в вакууме. 1963. 143 с. 41 к.

Аксельрод М. и др. Задачник по радиотехнике и радиолокации. 1962. 414 с. 1 р. 64 к.

Александрова А. Т. и др. Оборудование для обработки тугоплавких металлов в электровакуумном производстве. 1963. 79 с. 44 к.

Барановский В. И. Электронно-лучевые трубки. 1961. 223 с. 72 к.

Гартман В. и Бернгард Р. Фотоэлектронные умножители. Пер. с нем. 1961. 207 с. 20 к.

Глебов Г. Д. Поглощение газов активными металлами. 1961. 183 с. 63 к.

Гуревич С. Б. Эффективность и чувствительность телевизионных систем. 1964. 343 с. 1 р. 24 к.

Зусманович В. М. Свет и цвет в телевидении. 1964. 207 с. 73 к.

Кибернетику — на службу коммунизму. Т. 2. Теория надежности и теория массового обслуживания. Сборник статей. 1964. 367 с. 1 р. 66 к.

Костыков Ю. В. Основы проектирования систем и аппаратуры прикладного телевидения. 1964. 225 с. 69 к.

Манаева О. В. и Якута К. И. Экономические расчеты в электровакуумном производстве. 1963. 188 с. 73 к.

- Мейнке Х. и Гундлах Ф.** Радиотехнический справочник. Т. 2. Полупроводниковые приборы. Электронные лампы. Усилители. Выпрямители. Возбуждение колебаний. Элементы импульсной техники. Флуктуация. Модуляция. Основы теории связи. Передатчики. Приемники. Измерения. Пер. с нем. 1962. 575 с. 5 р. 20 к.
- Месяцев П. П.** Регулировка и испытание радиоаппаратуры. Учебное пособие для специальности «Конструирование и технология производства радиоаппаратуры» высших учебных заведений СССР. 1960. 206 с. 47 к.
- Парнес М. Г.** Механизация и автоматизация изготовления элементов радиоаппаратуры. 1963. 426 с. 1 р. 56 к.
- Полоник В. С.** Прикладное телевидение. 1962. 156 с. 50 к.
- Рабкин Л. И., Соскин С. А. и Эпштейн В. Ш.** Технология ферритов. 1962. 358 с. 1 р. 19 к.
- Самохвалов М. М.** Германиевые сплавные диффузионные триоды. 1962. 144 с. 36 к.
- Семенов Ю. А.** Производство подогревателей катодов электровакуумных приборов. 1962. 134 с. 47 к.
- Системы промышленного телевидения.** Сборник статей. 1962. 243 с. 93 к.
- Справочник по телевизионной технике.** Т. 1. Пер. с англ. Под общ. ред. **С. И. Катаева.** 1962. 616 с. 6 р. 03 к.
- Справочник по телевизионной технике.** Т. 2. Пер. с англ. с дополнениями. 1962. 631 с. 5 р. 89 к.
- Файнштейн С. М.** Роль состояния поверхности в производстве полупроводниковых приборов. 1961. 109 с. 33 к.
- Хацкелевич В. А.** Расчет режимов генератора при анодной модуляции на новых лампах. 1962. 109 с. 30 к.
- Штейн Н. И.** Автогенераторы гармонических колебаний. 1961. 622 с. 1 р. 77 к.
- Эккарт Ф.** Электронно-оптические преобразователи изображения и усиления рентгеновского изображения. 1961. 239 с. 1 р. 10 к.
-
-
-