

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА
ВОЛЬФРАМОВОГО ПОРОШКА НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ
МЕТАЛЛОПОРИСТОГО ИМПРЕГНИРОВАННОГО КАТОДА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
факультета nano- и биомедицинских технологий

Баймагамбетовой Лейлы Тимуровны

Научный руководитель
доцент, к. ф.-м.н

должность, уч. степень, уч. Звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-.м.н.

должность, уч. степень, уч. Звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение. Длительное время главным направлением совершенствования металлопористых катодов (МПК) было лишь повышение эмиссионных свойств, тогда как проблеме долговечности внимания практически не уделялось. Это было связано с тем, что долговечность катодов во много раз превышала требуемый тогда срок службы электровакуумных приборов [1].

Однако в последующем, когда началось применение МПК в приборах спутниковой связи с требуемой долговечностью в десятки и сотня тысяч часов, резко возрос интерес к выяснению физических механизмов старения катода, физических механизмов старения катода, физическим причинам изменения поведения катодного тока МПК во времени. В результате анализа состояния исследований этих проблем можно отметить традиционные методы совершенствования МПК, позволяющие обеспечить их максимальную долговечность, среди которых в первую очередь следует выделить применение композиционных металлических покрытий эмитирующей поверхности, разработку катодов с переменной по высоте пористостью эмитирующей таблетки, представляющей собой каркас из вольфрамовых частиц, пропитанный эмиссионно активным веществом, применение металлов платиновой группы, вводимых в таблетку путем частичной замены вольфрама, разработку и применение эффективных активных веществ, создание условий для пропитки активатором тонкого оксидного слоя поверхности МПК [2–5].

Цель данной выпускной квалификационной работы является исследование влияния структуры пористого диска катода на его долговечность.

Задачи:

- 1) Изучение физико-химические процессы при производстве и изготовления термоэмиссионных катодов;
- 2) Экспериментальное изучение структур металлопористых катодов, изготовленных из оптимального состава;
- 3) Расчет долговечности термоэмиссионного катода с подпитывающей камерой;
- 4) Моделирование процесса испарения активного вещества;

5) Расчет пористости термоэмиссионного катода с подпитывающей камерой;

6) Сформулировать критерии стабильности каркасов МПК, которые позволяют стабилизировать эмиссионные свойства МПК и повысить их долговечность;

7) Проведенные экспериментальные и теоретические исследования взаимосвязи размера частиц порошков, плотности и проницаемости каркасов для $Va\uparrow$ и эмиссионной способности катодов.

Дипломная работа занимает 72 страницы, имеет 26 рисунков и 7 таблиц.

Обзор составлен по 45 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой описание металлопористых катодов, их свойства и основных положений при производстве металлопористых катодов. Рассмотрены особенности использования вольфрамовых порошков для изготовления металлопористых катодов [6–10]

Во втором разделе работы представлены исследования, направленных на совершенствование физико–технических характеристик металлопористых катодов [11–15].

В третьем разделе работы представлен методика расчета долговечности металлопористых катодов.

Четвертый раздел представляет собой описание стратегии повышения срока службы металлопористого катода и эволюция МПК с большим сроком службы. Данный раздел включает в себя такие подразделы, последние разработки в области термоэлектронных катодов, моделирование процесса испарения активного вещества и расчёт долговечности импрегнированного МПК с подпитывающей камерой.

В пятом разделе работы представлена методика исследования особенности уплотнения при спекании тел порошков вольфрама. Он включает в

себя такие подразделы, как модификация вольфрамовых порошков и апробирование сферического порошка вольфрама

Основное содержание работы

Металлопористый катод, его конструкция. Металлопористые катоды (МПК) являются одним из наиболее широко применяемых типов эмиттеров. Поверхностный слой МПК представляет собой пористую губку (диск) из тугоплавких металлов. Пористая губка собрана из маленьких крупинок вольфрама, спрессованных вместе под большим давлением и спеченных при высокой температуре. Пористая вольфрамовая губка полностью насыщена алюминатом бария и кальция, то есть является импрегнированной [1–3].

Состояние исследований, направленных на совершенствование физико–технических характеристик металлопористых катодов. Авторы Л.А. Верменко, О.И. Гетьман, С.П. Ракитин [7] считают, что при одинаковой конечной пористости (после спекания) каркасов наилучшую структуру, эмиссию и эмиссионную однородность обеспечивают порошки размером $(2 - 4) \cdot 10^{-6}$ м.

Долговечность металопористых катодов. Долговечность катодов существенно зависит от состава активного вещества и природы металла губки катода, а также от температуры катода и пористости губки. Кроме того, вакуумные условия в приборе (отравление катода остаточными газами) также влияют на долговечность [11–15].

Методика измерения долговечности. Температура МПК в режиме испытаний должна равняться $1200-1250^{\circ}\text{C}$. Согласно методике проведения испытаний $T_{\text{исп}}$ выбирается выше рабочей $T_{\text{раб}}$. Значение катодного тока $I_{\text{кат}}$ записывается через каждый час, начиная с начала испытания (со времени $t = 0$). Долговечность испытываемого катода определяется по формуле:

$$\text{-----} \tag{1}$$

где D_p – вычисляемая долговечность, час;

$D_{\text{исп}}$ – количество часов испытания, час;

$T_{\text{исп}}$ – температура испытания, $^{\circ}\text{C}$;

$T_{\text{раб}}$ – рабочая температура катода, °C;

Стратегия повышения срока службы металлопористого катода.

Отличие МПК от L-катодов состоит в том, что запас эмиссионного вещества расположен прямо в теле пористой таблетки. Следовательно, отпадает необходимость в специальной камере, заполненной эмиссионным веществом. В случае импрегнированных катодов вначале, так же, как в случае L-катодов, изготавливается пористая матрица, которая затем пропитывается эмиссионным веществом (как правило, алюминаты бария, кальция) [16–19]. Многие типы термокатодов имеют ограниченный запас рабочего вещества. В ходе эксплуатации барий испаряется, и этот процесс определяет срок службы катода. В связи с этим были предприняты большие усилия по разработке катодов, обладающих большим запасом вещества. Результатом явилось создание импрегнированных (пропитанных) катодов с подпитывающей камерой.

Последние разработки в области термоэлектронных катодов.

Улучшение параметров МПК может наблюдаться вследствие оптимизации технологий подготовки материалов. С помощью регулирования среднего диаметра частиц вольфрамового порошка и его активности ступенчатыми отжигами и последующими размолами и применения эмитирующих таблеток с плотностью, соответствующей наличию в таблетках оптимального размера открытых поровых каналов, в работе [19–25] удалось повысить долговечность катодов разных типов и снизить испарение с них.

Моделирование процесса испарения активного вещества.

Рассмотрена математическая модель процесса испарения активного вещества. Импрегнированный МПК представленный в данной модели не покрывается пленкой Os. Пористость проектируемого катода: подпитывающей камеры 45%, основной вольфрамовой губки 25%. Рассчитанный теоретически срок службы составляет 158 тысяч часов.

Методика исследования особенности уплотнения при спекании тел порошков вольфрама. Гранулометрический анализ порошков был выполнен с помощью фотометрического седиментометра ФСХ–6К. Поведение порошков

тугоплавких металлов при спекании служит их важнейшей технологической характеристикой, определяющей структуру и эксплуатационные свойства готовых изделий. В большинстве случаев спекание является операцией, позволяющей прежде всего получить высокую плотность изделий.

Модификация вольфрамовых порошков. Были проведены ступенчатые отжиги порошков в водороде с точкой росы ≤ -45 °С при температурах из интервала 1650 – 1750 °С_{ярк} при повышении температуры каждой последующей ступени отжига на 25 °С с последующими размолами спека на валковой мельнице в яшмовом барабане емкостью 1 л, объемом загрузки 2/3 объема барабана при соотношении массы мелющих шаров и порошка 1:2, линейной скорости вращения стенок барабана 0,4 м/с. Из подготовленных порошков прессовали W–каркасы катодов.

Апробирование сферического порошка вольфрама. Форма частиц оказывает значительное влияние на свойства пропитанных катодов. С помощью применения вольфрамового порошка у которого форма частиц мало отличается между собой и имеет сферическую форму позволяет получить однородную, пористую структуру с определенными параметрами матрицы, а именно - размер пор и плотность их распределения в объеме на поверхности. Для повышения однородности структуры каркасов катодов были предприняты попытки использовать порошки со сферическими частицами.

Заключение. Структура вольфрамовых каркасов, импрегнированных МПК характеризуется нестабильностью, которая выражается в уменьшении количества пор и роста их размеров на эмитирующей поверхности МПК. Деградация структуры каркасов приводит к уменьшению скорости доставки бария на эмитирующую поверхность и к снижению срока службы катодов. Термическая стабильность вольфрамовых каркасов МПК при прочих равных условиях является ключевым фактором с точки зрения увеличения долговечности катодов.

В данной дипломной работе была найдена взаимосвязь долговечности МПК и структурных особенностей пористой поверхности катода (пористости,

радиуса пор, глубины зоны реакции, объема пористой губки катода) методом математического моделирования и введением упрощений. Для металопористого катода с подпитывающей камерой были проведены исследование и расчет долговечности от пористости, основной и подпитывающей камер вольфрамового диска, также была найдена зависимость долговечности для металопористого катода с подпитывающей камерой от объемов основного и подпитывающего слоев диска катода.

По проведенному расчету были найдены оптимальные значения пористости вольфрамовой губки импрегнированного МПК с подпитывающей камерой. Для пористости, подпитывающей (45%) и основной (25%) губки МПК долговечность составила 158 тысяч часов.

На основе проведенных испытаний можно сформулировать критерии стабильности каркасов МПК, которые позволят стабилизировать эмиссионные свойства МПК и повысить их долговечность:

- средний размер частиц порошка вольфрама и его гранулометрический состав, а также величина пористости каркасов должны быть строго регламентированы;
- средний размер частиц порошка вольфрама должен быть не менее 4—8 мкм;
- оптимальная величина пористости каркасов МПК из порошка вольфрама должна быть в диапазоне 20—23%.

Использование предлагаемых способов изготовления катодов позволяет повысить долговечность катодов разных типов и снизить испарение с них.

Для повышения однородности структуры каркасов катодов были предприняты попытки использовать порошки со сферическими частицами. Однако значения работы выхода катодов не изменились по сравнению с катодами из порошков W с частицами произвольной формы.

Широкого применения порошки со сферическими частицами при изготовлении МПК не получили из-за сложности технологии изготовления из

них пористых каркасов. Кроме того, не удалось достичь ожидаемого увеличения эмиссионной способности МПК.

Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования взаимосвязи размера частиц порошков, плотности и проницаемости каркасов для Ва↑ и эмиссионной способности катодов позволили установить определенные зависимости между такими широко используемыми технологическими параметрами, как плотность эмитирующих таблеток, средний размер частиц вольфрамового порошка и активность эмитирующего вещества для разных типов катодов ЛБВ, генераторных и модуляторных ламп с надежными эмиссионными параметрами.

Список использованных источников

- 1 Гилмор, А. С. Лампы с бегущей волной / А. С. Гилмор. – М. : Техносфера, 2013. – 616 с.
- 2 Масленников, О. Ю. Эффективные термокатоды (теория, конструкция, технология): общие закономерности / О. Ю. Дюбков. – М. : МФТИ, 1999. – 128 с.
- 3 Масленников, О. Ю. Эффективные термокатоды (конструкции и технологии) / О. Ю. Масленников, А. Б. Ушаков. – М. : МФТИ, 2003. – 129 с.
- 4 Кудинцева, Г. А. Термоэлектронные катоды. / Г. А. Кудинцева, А. И. Мельников, А. В. Морозов, Б. П. Никонов. – М. : «Энергия», 1966. – 368 с.
- 5 А. с. 1048530 СССР. Способ изготовления металлопористого катода / В. И. Козлов, В. Е. Авдеев. – Заявка №3436283/18 – 21 от 07.05.82 ; опубл. 15.10.1983. Бюл. №38. – 4 с.
- 6 Мельникова, И. П. Эмиссионные свойства металлопористых катодов / И. П. Мельникова, В. Н. Лясников, А. В. Лясникова. – Саратов : СГТУ, 2012. – 6 с.
- 7 Дюбуа, Б. Ч. «Влияние структуры поверхности металлопористых катодов на их эмиссионные свойства» / Б. Ч. Дюбуа, А. Г. Михальченков, О. В. Поливникова, М. П. Тимирязева // Электронная техника, СВЧ-техника. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 25–34.

8 Масленников, О. Ю. Механизмы долговечного срока службы бариевых оксидных, бариевых диспенсерных и бариевых скандиевых катодов / О. Ю. Масленников. – М. : МФТИ, 1999. – 10 с.

9 Пат. 2459306 Российская Федерация. Способ обработки эмитирующей поверхности металлопористого катода / Г. В. Сахаджи, А.В. Конюшин. – Заявка №2011109671/18 от 16.03.2011 ; опубл. 20.08.2012. Бюл. № 5.

10 Чеботаревский, Ю. В. Лазерная обработка поверхности металлопористых катодов в целях улучшения эмиссионных характеристик электронных компонентов / Ю. В. Чеботаревский, А. В. Конюшин, Е. Л. Сурменко, Т. Н. Соколова, А. В. Попов // Радиотехника и Связь. – 2012. – Т. 3, № 6. – С. 3.

11 Харитонов, Н. Е. Определение оптимальной пористости катодов прессованных Pd-Ва-катодов для магнетронов с безнакальным запуском / Н. Е. Харитонов, И. П. Ли, А. Д. Силаев, В. С. Поляков // СВЧ техника. – 2012. – Т. 2, № 1. – С. 5.

12 Планковский, С. И. Импрегнированный катод на основе скандата бария / С. И. Планковский, Е. К. Островский // Авиационно–космическая техника и технология. – 2008. – Т. 2, № 49. – С. 7.

13 Дюбуа, Б. Ч. Современные эффективные термокатоды / Б. Ч. Дюбуа, А. Н. Королёв // СВЧ-техника. – 2011. – Т. 11, № 1. – С. 10.

14 Козлов, В. И. Зависимость эмиссионных параметров металлопористого катода с пленкой осмия от состава и структуры различных частей катода / В. И. Козлов, В. В. Соболев, В. А. Осипов // «Электронная техника». – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 6.

15 Морозов, А. В. Металлопористые катоды с губками, изготовленными из порошка со сферической формой частиц. / А. В. Морозов, В. А. Петруничев, Е. А. Кирилов, В. И. Михалев // «Электронная техника». – 1968. – Т. 1, № 9. – С. 151.

16 Верменко, Л. А. Особенности уплотнения при спекании пористых тел из дисперсных порошков вольфрама / Л. А. Верменко, О. И. Гетьман, С. П. Ракитин // Порошковая металлургия. – 1981. – Т. 1, № 11. – С. 25.

17 Жукова Н.Б. «Материалы» / Н.Б. Жукова, Е.В. Толстик, В.Н. Колов // Электронная техника. – 1983. – Т. 6, №9. С. 21–23.

18 Гладков, А. С. Металлы и сплав для электровакуумных приборов / А. С. Гладков, В. М. Амосов, Ч. В. Копецкий, А. М. Левин. – М. : ЭНЕРГИЯ, 1969. – 426 с.

19 Смирнов, В. А. Исследование металлопористых катодов со щелевой структурой пор / В. А. Смирнов, П. И. Акимов // Электронная техника. – 2008. – Т. 2, № 4. – С. 26–28.

20 Савостин, С. А. Спектральный метод определения малых количеств бария, стронция, кальция в налетах на деталях электровакуумных приборов / С. А. Савостин // Вопросы радиоэлектроники. – 1961. – Т. 1, № 5. – С. 81–84.

21 Верменко, Л. А. Особенности уплотнения при спекании пористых тел из высокодисперсных порошков вольфрама / Л. А. Верменко, О. И. Гетьман, С. П. Ракитин, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1981. – Т. 2, № 11. – С. 25-30.

22 Мельникова, И. П. Взаимосвязь эмиссионной способности и долговечности металлопористых катодов с характеристиками вольфрамовых порошков / И. П. Мельникова, В. Н. Лясников, А. В. Лясникова // Электронная техника. – 2012. – Т. 1, №1. – С. 30-31.

23 Саттерфилд, Ч. Н. Массопередача в гетерогенном анализе. / Ч. Н. Саттерфилд. – М. : Химия, 1976. – 328 с.

24 Броди, И. Испарение бария из импрегнированного катода / И. Броди, Р. О. Дженкинс // Эффективные термокатоды: сборник переводов. – 1960. – Т. 1, № 2. – С. 261.

25 Витязь, П. А. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов. / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, А. Г. Косторнов, В. К. Шелег, В. П. Георгиев. – М. : Металлургия, 1993. – 239 с.