

УДК 669.015.5

Перспективный катодный материал на основе никеля

Говоров Михаил Дмитриевич,

Студент 1 курса магистратуры,
кафедра «Материаловедение»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: Ю.А. Курганова,
доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение»

В настоящее время в связи с необходимостью выпуска некоторых типов электровакуумных приборов сверхвысоких частот, возникла необходимость разработки сплавов, для низкотемпературных оксидных термокатодов [1-4].

Целью настоящей работы является разработка катодного сплава для применения в низкотемпературных оксидных термокатадах.

Оксидный термокатод представляет собой комбинацию эмиссионно-активного вещества и керна. После активирования катода между керном и эмиссионно-активным слоем формируется запорный слой [5]. Схема рабочего слоя такого катода и непосредственно схемы катодов представлены на рис. 1 и 2.

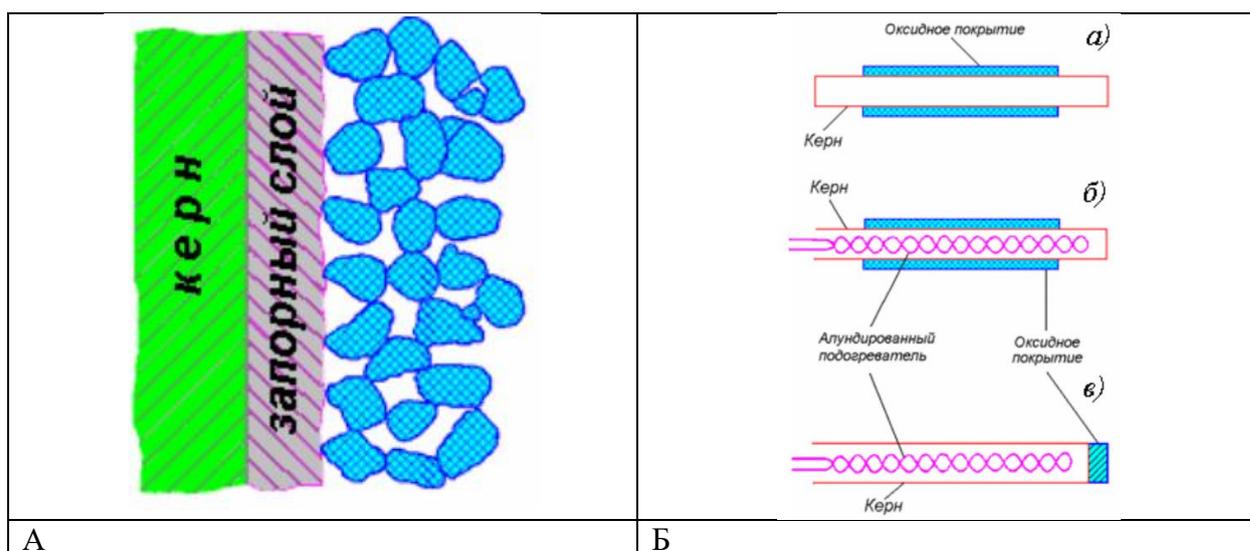


Рис. 1. А – Схема рабочего слоя оксидного катода. Б – Конструкции оксидных катодов (а – прямоканальный, б – катод с косвенным подогревом с эмиссией от боковых стенок, в – торцевой катод с косвенным подогревом) [5]

В качестве основного материала для керна катода требуется применять пассивный металл, стойкий к окислению при температурах до 900°C, несклонный к газовыделению и обладающий достаточной прочностью [5]. Исходя из этих требований, а также из экономической целесообразности в качестве основного материала керна катода выбран никель.

Известно, что в качестве эмиссионно-активного вещества успешно применяется тройной карбонат бария, стронция, кальция (BaSrCa)CO₃ в соотношении 50:45:5 [7].

Одним из наиболее важных моментов является выбор материала активирующей присадки и его содержания в сплаве. Задача материала активирующей присадки

заключается в ускорении процесса активирования катода за счет химического образования чистого бария из тройного карбоната, упрочнении границ зерен, замедлении диффузионных процессов, а также для связывания газов, выделяющихся из керна катода или других деталей.

Для этих задач лучше всего подходят щелочные или щелочноземельные металлы. Однако первые, за счет крайне высокой активности склонны к распылению в процессе работы катода [6].

В таблице 1 представлены наиболее часто применяемые в качестве активирующих присадок щелочные и щелочноземельные металлы и их работа выхода.

Таблица 1
Материалы активирующих присадок

Метал присадки в порядке убывания активности	Работа выхода, эВ
Li	2,38
Ba	2,49
Sr	2,35
Ca	2,8
Na	2,35
Mg	3,64

Одними из наиболее активных щелочноземельных металлов являются магний, барий и кальций, однако, барий и стронций малоприменимы в катодах с активной фазой, состоящей из тройного карбоната, поскольку является в ней главным эмиссионно-активным веществом. Магний, так же как и щелочные металлы (литий, натрий), обладает склонностью к распылению и образованию металлических пленок внутри катодного узла, что может привести к нарушениям в работе прибора [7]. Таким образом, кальций является тем материалом, который может обеспечить заданные требования и работоспособность катодного узла. Также важным качеством кальция, как активирующей присадки, является то, что он содержится в составе тройного карбоната, вследствие чего запорный слой будет односоставным и различные включения не будут накапливаться на границе между керном и покрытием, которые могли бы образовываться в случае применения магния или другого металла в качестве активирующей присадки.

Концентрация активного вещества строго ограничена. Влияние добавок щелочноземельных металлов на свойства сплавов объясняется преимущественным воздействием этих элементов на границы зерен металлов. В случае, когда концентрации элементов не превышают пределов растворимости, присутствие малых добавок в пограничных зонах упрочняет границы зерен и замедляет диффузионные процессы [6-8]. Если же концентрация добавляемых элементов превышает предел растворимости в пограничных зонах, то те же добавки начинают играть роль вредных примесей, ослабляющих границы зерен. Так, требуемый интервал концентрации кальция – нижняя граница предела растворимости кальция в никеле: 0,06-0,09% (мас.)

Одним из важнейших этапов изготовления катодного угла является активирование катода. Его скорость зависит от диффузии активатора в керне катода. Металлический керн обычно имеет небольшую толщину, и диффузию активатора принято рассматривать как линейную задачу.

С учетом граничных условий (катод представляет собой пластину, ограниченную плоскостями $x = 0$ и $x = l$) уравнение потока активатора в эмиссионно-активный слой имеет вид:

$$W = C_0 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}, \quad t < \frac{\tau}{2}$$

$$W = \frac{2DC_0}{l} e^{-t/\tau}, \quad t > \frac{\tau}{2}$$

Где $\tau = 4l^2/\pi^2 D$ – постоянная времени [6]

Исходя из имеющихся данных коэффициентов диффузии в никеле получены функции зависимости потока активатора в слой карбонатов для различных металлов при температуре активации 950°C с одинаковой начальной концентрацией 0,07% (мас.) и толщиной катода 50 мкм. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2
Функции зависимости потока активатора от времени

Металл присадки	Функция от времени t
Ca	$W = \frac{1,8858 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{t}}, t < \frac{\tau}{2}$ $W = 7,56 \cdot 10^{-7} e^{t/\tau}, t > \frac{\tau}{2}$
Mg	$W = \frac{2,22 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{t}}, t < \frac{\tau}{2}$ $W = 8,876 \cdot 10^{-8} e^{t/\tau}, t > \frac{\tau}{2}$
Sr	$W = \frac{2,36 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{t}}, t < \frac{\tau}{2}$ $W = 1,001 \cdot 10^{-5} e^{t/\tau}, t > \frac{\tau}{2}$

Таким образом, из полученных расчетов видно, что стронций (как и другие щелочные металлы) значительным образом ускоряет время активирования катода, однако, вторая зависимость, отвечающая в том числе и за диффузию активного вещества из керна в процессе работы, показывает, что расход активной присадки стронция будет выше чем других элементов. Значит, такой катод будет иметь более низкую продолжительность работы.

Для кальция значение первой функции сопоставимо с таковой для стронция, это значит, что процесс активирования будет идти с высокой скоростью, однако вторая зависимость на порядок ниже первой, то есть в процессе работы катода расход активного вещества будет более экономичным и катод прослужит дольше.

Магний показывает более низкие зависимости потока диффузии от времени. Это значит, что процесс активирования будет на порядок дольше чем у кальция и стронция, но и длительность работы также будет повышенной. Это могло бы стать причиной выбора магния как активирующей присадки, если бы не его высокая работа выхода (табл. 1).

Комплексный анализ исследований позволил сформулировать следующие выводы по работе:

- Разработан современный катодный материал на основе никеля
- Проведен расчет диффузии активной присадки из керна в эмиссионный слой и обоснован выбор компонентного состава катодного сплава
- Получены образцы нового материала
- Получены фотографии микроструктуры материала (рис. 2)
- Получены значения механических свойств сплава (табл. 3)

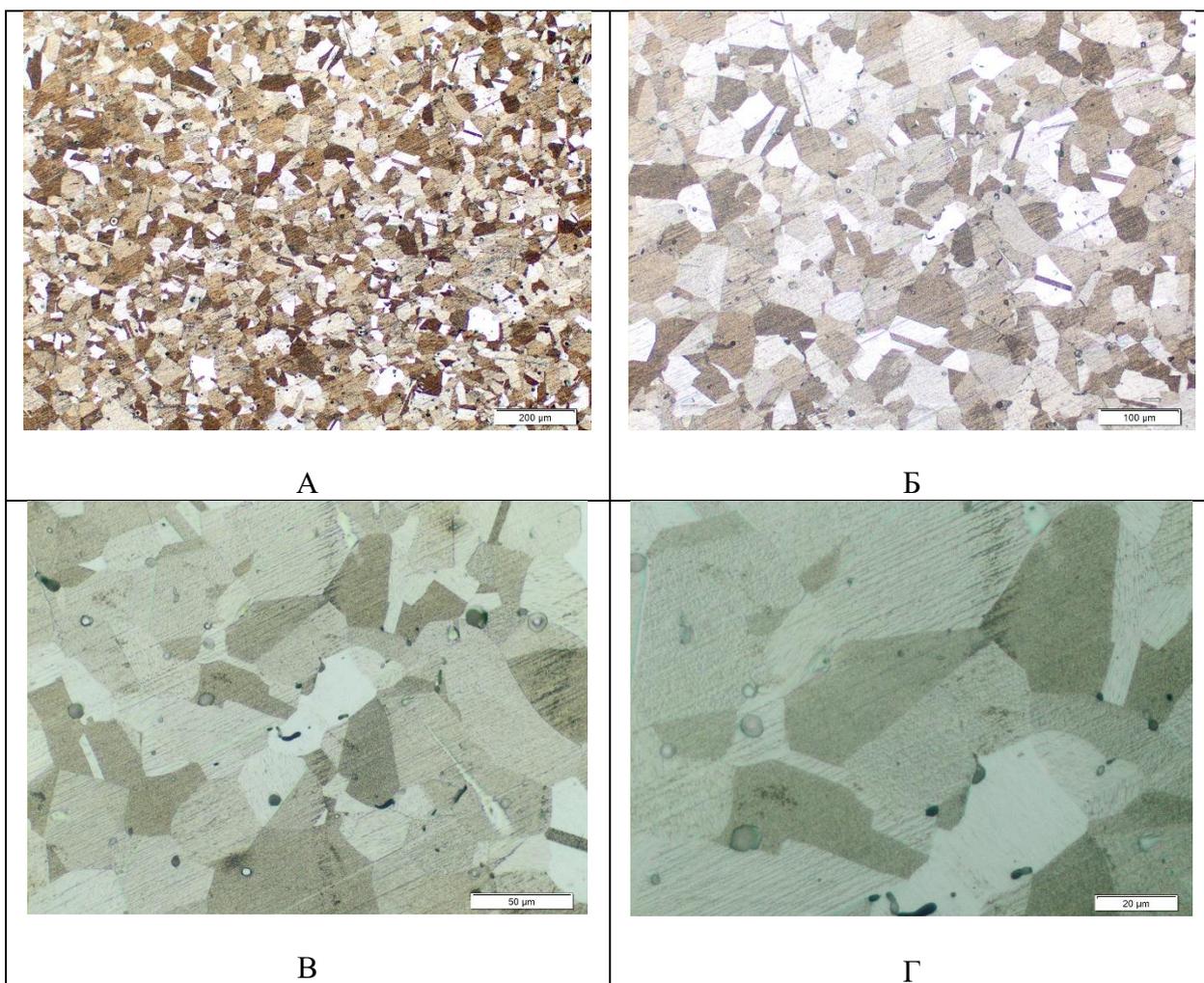


Рис. 2 Структура материала керна (А – увеличение x100; Б – x200; В – x500; Г – x1000)

Таблица 3
Значения механических характеристик полученного сплава

$\sigma_{0,2}$	σ_B	σ_p	ψ	δ
МПа			%	
197	380	-	44	36

Литература

1. Столбов А. Г., Савельева С. Б., Гринь Ю. А. Перспективы устойчивого развития никелевой промышленности России в условиях перехода мировой экономики к новому технологическому укладу // Вестник МГТУ. 2016. №2.
2. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. Вып. 4 (519). С. 187-190.
3. Дюбуа, Б. Ч. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) // Б. Ч. Дюбуа, О. К. Култашев, О. В. Поливникова // Электронная техника. Сер. 1 СВЧ-электроника. – 2008 –Вып. 4 (497). – С. 3 – 22.

4. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Залялиев Р.Р., Кожевникова Н.Е. Влияние микропримесей D-элементов на электронную структуру кристаллитов оксида бария в катодах СВЧ-приборов. Письма в Журнал технической физики. 2020. Т. 46. № 3. С. 6-9
5. Владимиров Георгий Георгиевич. Физическая электроника. Ч. 1: Термоэлектронная эмиссия. Ч. 1. - 2007. - 187 с. : ил.;
6. Никонов Б.П. Оксидный катод. М.: Энергия, 1979. 240 с.
7. Кудинцева Г. А., Мельников А.И., Морозов А.В., Никонов Б.П. Термоэлектронные катоды. М.: Энергия, 1966, 368 с.
8. Никонов Б.П., Бейнар К.С. Термоэлектронная эмиссия оксидного катода в потоке бария // Радиотехника и электроника. 1970. Т.15, №6. С. 1272-1282.