

РЕСТАВРАЦИЯ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ КАТОДОВ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ СВЧ

В.А. Смирнов, А.В. Крылов

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены основные физико-химические процессы деградации металлопористых (импрегнированных) катодов на основе барий-кальциевого алюмината при работе в электровакуумном приборе. Предложен способ реставрации (восстановления эмиссионной способности) катодов, отработавших ресурс (или потерявших эмиссию по другим причинам), основной операцией которого является пропитка вольфрамовой матрицы сплавом окислов ВаО- Li_2O в атмосфере водорода. При этом снижается температура пропитки, и поры матрицы не засоряются дополнительной порцией окиси алюминия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

МЕТАЛЛОПОРИСТЫЙ КАТОД, РЕСТАВРАЦИЯ КАТОДА, ПРОПИТКА КАТОДА, ВОЛЬФРАМОВАЯ МАТРИЦА, ВАКУУМНЫЕ ПРИБОРЫ СВЧ

METAL-POROUS CATHODES OF MICROWAVE VACUUM DEVICES RESTORATION

V.A. Smirnov, A.V. Krylov

ABSTRACT

The main physicochemical processes of degradation of metal-porous (impregnated) cathodes based on barium-calcium aluminate during operation in an electric vacuum device are considered. A method of restoration (restoration of emission capacity) is proposed cathodes that have spent their life (or lost emission for other reasons), the main operation of which is the impregnation of a tungsten matrix with an alloy of oxides of $\text{BaO-Li}_2\text{O}$ in a hydrogen atmosphere. At the same time, the impregnation temperature decreases, and the pores of the matrix are not polluted with an additional portion of aluminum oxide.

KEYWORDS

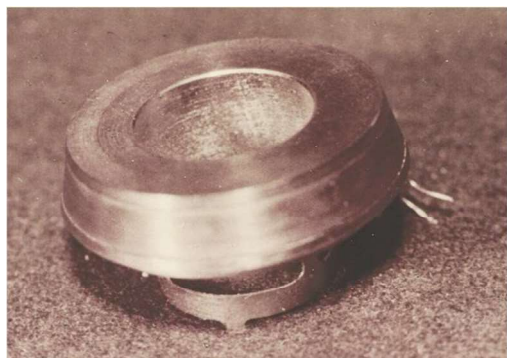
METAL-POROUS CATHODE, CATHODE RESTORATION, CATHODE IMPREGNATION, TUNGSTEN MATRIX, MICROWAVE VACUUM DEVICES

В производстве электровакуумных приборов известна практика их реставрации с заменой катодного узла или катодной ножки, например, в случае мощных электровакуумных приборов (ЭВП) сверхвысоких частот (СВЧ), стоимость которых достигает 1 млн. долларов и более. Сам катодный узел оценивается примерно в 10%, а металлопористый катод (МПК) – эмиттер электронов, до 5% от стоимости прибора.

Для кернов катодов таких изделий как мощные гиротроны, многолучевые клистроны, магнетроны и разборные приборы с крупногабаритными эмиттерами, рассчитанными на большие токи, для физических экспериментов (рис. 1) используются дефицитные тугоплавкие металлы и сплавы: Мо, Мо-Re, высокой чистоты и специального профиля, а также особо чистый W порошок с узкой фракцией по гранулометрическому составу.

Кроме того, необходимо дорогостоящее технологическое оборудование, например, крупногабаритные высокотемпературные водородные печи, плазменная установка для формирования пористой вольфрамовой матрицы со специальной щелевой структурой пор [1].

Поэтому актуальной задачей является создание технологии реставрации указанных видов МПК с целью уменьшения расхода дефицитных материалов, сокращение затрат на оборудование и продления срока использования катодов в приборах.



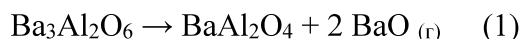
а)



б)

Рис. 1 Внешний вид катода гиротрона конической формы с эмитирующим поясом (а)
Крупногабаритный катод со сферической формой эмиттера для разборных ЭВП диаметром 200 мм на ток 3–5 кА (б)

Для обоснования технологических операций реставрации МПК рассмотрим некоторые основные физико-химические процессы, ограничивающие срок его службы. Тройной алюминат бария $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (он же $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) в составе вещества для пропитки ($3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) при рабочей температуре катода теряет бариевую составляющую за счет испарения по реакции:



Это согласуется с диаграммой состояния $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [2], приведенной на рис.2а. Соединение BaAl_2O_4 более термически стойкое, так как имеет температуру плавления примерно на 150°C выше, чем $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Моноалюминат кальция еще более термически стоек.

Максимальная глубина обеднения бариевой компонентой открытых пор вольфрамовой матрицы, при которой еще обеспечивается минимальный порог испарения ($\sim 10^{-12}$ г/см² с) для поддержания эмиссионной способности катода, составляет 300 мкм [3, 4] при плотности матрицы 72–75% от плотности W.

Нами дополнительно проведены микрорентгеноспектральные исследования катодов с матрицей с плотностью 78–80%, изготовленных плазменным методом, после 10 тыс. часов работы в диоде при температуре 1070°C ярк. с отбором тока 10 А/см^2 в непрерывном режиме. Участок поверхности излома матрицы вблизи эмитирующей поверхности исследовался с помощью точечного зонда диаметром около 1 мкм и с глубиной проникновения 0,4–0,5 мкм. На рисунке 3 показана интенсивность характеристического рентгеновского излучения вольфрама (WLa) и бария (BaLa) на одном и том же участке. Видно, что поверхностный слой матрицы на глубине 40–60 мкм существенно обеднен барием.

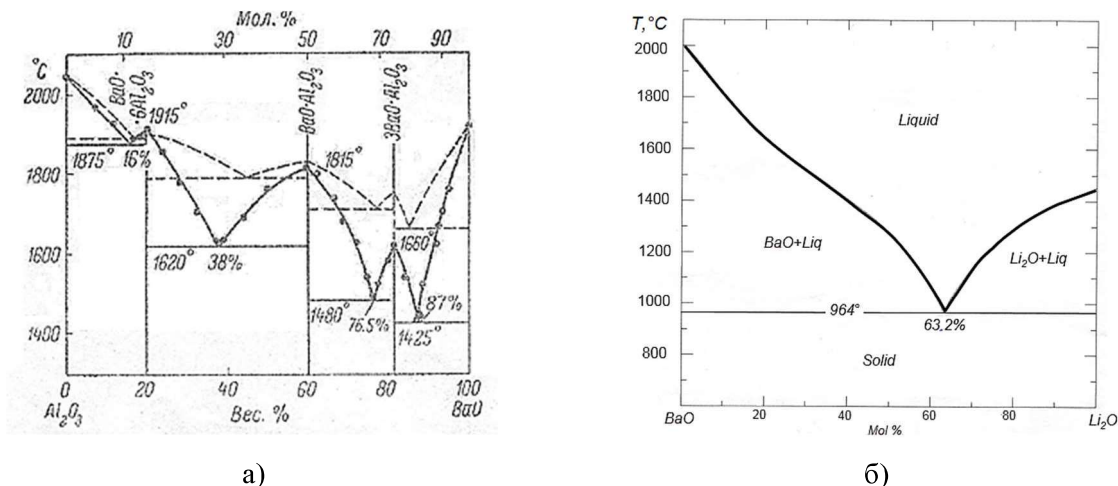
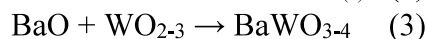


Рис. 2 Диаграммы состояния систем: а) - BaO – Al₂O₃, б) - Li₂O – BaO

При этом скорость испарения с катода еще составляет примерно 10^{-10} г/см² с [1]. Отсюда прогнозируемая долговечность таких катодов в указанном режиме отбора тока ограничена 50 000 часами.

Кроме того, идут и другие химические процессы:



Следует отметить, что CaO и Al₂O₃ практически не расходуются ввиду их меньшей химической активности и низкой скорости испарения по сравнению с BaO.

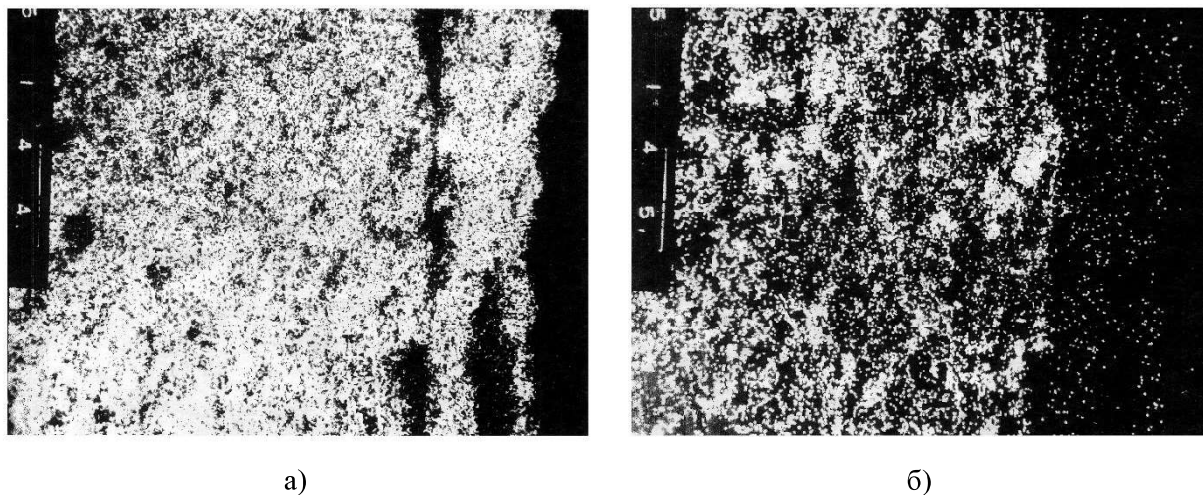
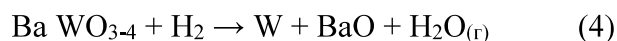


Рис. 3 Фотография излома матрицы, ×500 (изображение получено по характеристическим рентгеновским излучениям: а – WLα, б – BaLa

Предлагается следующая схема реставрации катодов приборов СВЧ, отработавших срок службы или вышедших из строя вследствие натекания, перегорания и т.п.:

1. Травление в карбоновой кислоте, например, в уксусной для удаления нежелательных напылений в вакууме. Эта кислота не реагирует с моноалюминатами Ba, Ca с Mo и W и, таким образом, не нарушает сцепления частиц W в губке.

2. Восстановительный отжиг в водороде при температурах 1000–1100°C для разрушения вольфраматов:



3. Далее теоретически возможна пропитка W матрицы BaO, однако это не лучшее решение из-за большой температуры плавления BaO (1920°C), что приводит к спеканию W губки, делает ее поры закрытыми, и, кроме того, происходит рекристаллизация Mo ядра и его охрупчивание. Расчет на поверхностную взаимную диффузию Al₂O₃ и BaO или перенос их через парогазовую фазу с постепенным снижением температуры плавления (вследствие образования алюминатов бария) не оправдан так как, требует увеличения времени пропитки, что нежелательно по тем же причинам. По этому варианту необходимы дополнительные исследования для подбора возможных температурно-временных режимов пропитки.

Поэтому более целесообразно пропитывать катод составом BaO – Li₂O (BaO 70–80%, Li₂O 20–30% мол., или BaO 95–97%, Li₂O 3–5% вес.), имеющим температуру плавления 1500–1600 °C, рис. 26 [5]. Окись лития Li₂O имеет одинаковую с BaO эмиссионную способность и на порядок большую скорость испарения, которая, однако, нивелируется, согласно закону Рауля, ее малым содержанием (3–5% вес.) в веществе.

Пропитка составом BaO – Li₂O не вносит дополнительно компоненты CaO и Al₂O₃, избыток которых может закупоривать поры W матрицы. Проникающий в поры состав вступает в реакцию с оставшимися компонентами, и за счет активной диффузии образуется эмиссионный материал, близкий по составу, к указанному выше.

Следует отметить, что ранее [6–8] был разработан и применен эмиссионный состав 3BaO·0,5CaO·0,5Li₂O·Al₂O₃ (Li₂O 2,5–3% вес) с температурой плавления 1150–1200°C и температурой пропитки 1400–1500°C для изготовления крупногабаритных эмиттеров диаметром более 200 мм.

По предлагаемому способу нами была успешно проведена реставрация крупногабаритного катода диаметром 200 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов В.А., Потапов Ю.А., Коннов А.В. 55 лет плазменной технологии эффективных термокатодов для мощных СВЧ приборов // Электронная техника. Серия 1. СВЧ-техника, 2021 г. вып. 2, стр. 67
2. Торопов Н.А., Борзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем // Справочник, Л.: Наука, 1969 г., с. 210, 222
3. Par A. M., Shroff et Pallvel Lies cathodes impregness // Revue Technique Tomson-GSF, 1982, v. 14, №3, p. 583
4. Marrian C. R. K., Shin A., Haas G. A. On scattering spectroscopy studies o barium and oxigen tungsten – based dispenser catode // Appl. Surface. Sci, 1985, v. 24, № 3–4, p. 372
5. Yu H., Lin H. S. and Jin Z. P. // Z. Metallkd, 90, 7, 499–504, 1999
6. Смирнов В.А., Красницкая И.Е., Патент № 2066892, РФ, 06.09.199
7. Смирнов В.А. Эмиссионный материал для металлопористых катодов // 9-ая научно-техническая конференция «Вакуумная наука и техника», 2002 г., с. 322–323

8. Smirnov V.A. Fusible Aluminates for Dispenser Cathodes //Fourth IEEE International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC), Proceedings, Saratov, Russia, July 15–19, 2002, p. 93