

Определение оптимальных концентраций слоистых наноуглеродных структур в составе металлопористого катода

Т.М. Крачковская¹, Ю.В. Якимович^{1,2}, С.Д. Журавлев¹

¹АО «НПП «Алмаз», г. Саратов

²Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

Аннотация: в данной работе исследовались металлопористые катоды (МПК), модифицированные слоистыми наноуглеродными частицами – астраленами и углероном в некотором диапазоне концентраций. Установлено, что: 1) катодная губка, модифицированная астраленами в количестве 0,2-0,5 мас. % имеет улучшенные физические свойства, что приводит к повышению эмиссионных параметров МПК; повышение концентрации до 0,7 мас. % приводит к ухудшению конструктивных параметров катодного диска; 2) присадка углерона в количестве 0,2-0,3 мас. % в активное вещество катода (алюминат бария-кальция) стабилизирует его гигроскопические свойства, повышение концентрации углерона до 0,4 мас. % приводит к ухудшению гигроскопических и эмиссионных свойств МПК.

Ключевые слова: металлопористый катод, наноуглерод, эмиссионная свойства, гигроскопичность

1. Введение

В настоящее время к катодам электровакуумных приборов (ЭВП) предъявляются все более высокие требования по эмиссионным параметрам, которые достигаются не только выбором типа катода, но его режимом работы. Наиболее широко применяемыми в ЭВП источниками электронов являются металлопористые катоды (МПК) В-, М- и ММ-типа, а также скандиевые катоды [1]. Кроме того, перспективными являются МПК М-типа (с покрытием Os-Ir-Al), модифицированные слоистыми наноуглеродными структурами – астраленами (0,5 мас. %) и углероном (0,2 мас. %), которые показывают повышенный относительно катодов без модификации уровень эмиссии и высокую долговечность [2-3]. В работах [2-3] были исследованы фиксированные концентрации наноуглерода и их влияние на эмиссионные свойства катодов, однако влияние диапазонов концентраций был недостаточно изучено. Настоящая работа является продолжением данных исследований.

Цель работы – исследование влияния различных концентраций слоистых наноуглеродных структур (астраленов и углерона) на физические и эмиссионные свойства МПК.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Промышленная технология модификации МПК наноуглеродными структурами типа астралены и углерон, представленная в работе [3], позволяет варьировать их концентрации в составе металлопористого диска (губки) и активного вещества соответственно. Для исследования были выбраны следующие концентрации: 1) 0,2-0,7 мас. % астраленов в губки и 0,2-0,4 мас. % углерона в активном веществе (АВ) катода. Концентрации выбраны из соображения, что максимальный эффект от модификации наноуглеродных структур достигается именно в малых концентрациях [4-5], а также исследуемый диапазон лежит в ближнем интервале от ранее изученных массовых долей, которые показали положительные результаты.

Для формирования катодных дисков были изготовлены смеси вольфрамовых порошков фракции Б (W-Б) с астраленами с концентрациями 0,2 мас. %, 0,5 мас. % и 0,7 мас. %. Были исследованы физические свойства (размер зерна, усадка) смесей порошков и катодных дисков (пористость и газопроницаемость) из них.

Параметры вольфрамовых порошков и их смесей с астраленами в концентрации 0,2-0,7 мас. %, а также катодных дисков из них при их фиксированной плотности $13,8 \pm 0,1$ г/см³, исследованные по стандартной технологии, принятой на предприятии [6] приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Сравнение параметров порошков

Наименование порошка	Размеры зерна чистого вольфрама до отжига (Дч), мкм	Размеры зерна порошка после отжига (Дч), мкм	Усадка ($\Delta V/V$), %
W-Б	1,15-1,19	3,58-3,79	16,24
W-Б 0,2 мас.% астраленов		3,99-4,14	13,91
W-Б 0,5 мас.% астраленов		3,75-3,8	15,82
W-Б 0,7 мас.% астраленов		3,72-3,84	18,19

По результатам таблицы 1 присадка астраленов в вольфрамовый порошок укрупняет зерно и делает его более монодисперсным, что приводит к уменьшению усадки катодного каркаса и повышению термической стабильности каркаса для концентраций наночастиц 0,2 – 0,5 мас. %.

Таблица 2. Сравнение параметров катодных дисков

Наименование состава диска	Давление газопроницаемости, кгс/см ²	Открытая пористость, %	Привес, %
W-Б	0,57-0,58	22±2	8,3±0,2
W-Б 0,2 мас.% астраленов	0,56-0,57	23±2	8,2±0,2
W-Б 0,5 мас.% астраленов	0,58-0,6	23±2	7,9±0,2
W-Б 0,7 мас.% астраленов	0,59-0,6	22±2	8±0,2

Из таблицы 2 следует, что при одинаковой плотности параметры катодной таблетки из модифицированных смесей несколько отличаются от катодных дисков из чисто вольфрамового порошка, что свидетельствует о формировании катодных дисков из модифицированных смесей с иной структурой. Соответственно актуальной задачей является нахождение зависимостей давления газопроницаемости катодных таблеток из модифицированных смесей обеих фракций с присущим им средним размером зерна от плотностей в рабочем диапазоне.

Из таблицы 1 и 2 следует, что оптимальной концентрацией астраленов является 0,2-0,5 мас.%, дальнейшее повышение концентрации нецелесообразно ввиду ухудшения конструктивных параметров катодного диска.

Для исследования влияния концентрации наночастиц на свойства АВ и пропитанных ими катодов были синтезированы стандартный алюминат бария-кальция с молярным соотношением 3:0.5:1 ($3\text{BaO} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и аналогичные алюминаты с присадкой 0,2; 0,3; 0,4 мас. % углерона, которыми были пропитаны типовые диски из вольфрамового порошка фракции А (W-А) и из смесей порошков с астраленами.

Далее катоды, выполненные без покрытия (В-тип) и с покрытием (М- тип) из исследованных смесей порошков, пропитанные стандартным алюминатом бария-кальция и катоды В-типа, пропитанные модифицированными АВ были исследованы на эмиссионную способность в составе диодных макетов при плотности тока 1 А/см² с определением точки перегиба (Тх), норма на которую по стандарту предприятия для катодов В-типа ≤ 1000 °С_{ярк} и М-типа ≤ 900 °С_{ярк}. Полученные данные сравнивались с

аналогичными параметрами стандартными катодами (таблица 3).

Таблица 3. Характеристические температуры катодов

№ п/п	Состав диска	T _х , °Сярк	T _х (ср), °Сярк
В-тип пропитка алюминатом бария-кальция			
1	W-A	938	948
2	W-A	958	
9	W-Б с 0,2 мас.% астраленов	945	928
10	W-Б с 0,2 мас.% астраленов	910	
11	W-Б с 0,5 мас.% астраленов	948	945
12	W-Б с 0,5 мас.% астраленов	942	
13	W-Б с 0,7 мас.% астраленов	940	930
14	W-Б с 0,7 мас.% астраленов	920	
М-тип пропитка алюминатом бария-кальция			
15	W-A	885	868
16	W-A	850	
23	W-Б с 0,2 мас.% астраленов	875	865
24	W-Б с 0,2 мас.% астраленов	855	
25	W-Б с 0,5 мас.% астраленов	840	827
26	W-Б с 0,5 мас.% астраленов	815	
27	W-Б с 0,7 мас.% астраленов	870	855
28	W-Б с 0,7 мас.% астраленов	840	
В-тип, пропитка алюминатом бария-кальция с углероном 0,2 мас. %			
29	W-A	960	975
30	W-A	990	
В-тип, пропитка алюминатом бария-кальция с углероном 0,3 мас. %			
31	W-A	980	950
32	W-A	920	
В-тип, пропитка алюминатом бария-кальция с углероном 0,4 мас. %			
33	W-A	1040	1070
34	W-A	1100	

Из таблицы 3 следует: 1) T_х у всех катодов, модифицированных астраленами в диапазоне концентраций 0,2-0,7 мас. % независимо от типа катода не превышают допустимое значение; 2) среднее значение T_х для всех катодов с астраленами в исследованных концентрациях ниже, чем для стандартных катодов без модификации; 3) для определения более точного положительного влияния на эмиссионные параметры конкретной концентрации астраленов необходимо увеличить статистическую выборку и провести испытания на максимальную эмиссионную способность и долговечность; 4) T_х для катодов, пропитанных АВ с присадкой углерона в количестве 0,2-0,3 мас. % не превышают допустимое значение, и не оказывают негативного влияния на эмиссию, тогда как увеличение концентрации до 0,4 мас. % уже значительно снижает эмиссионную способность и T_х превышает технологическую норму.

Далее были исследованы гигроскопические свойства (способность поглощать влагу, что приводит к ухудшению эмиссионных свойств катода) стандартного алюмината и алюминатов, модифицированных углероном в разных концентрациях. Температура воздуха составляла 22±2°С, влажность - 45±5%. Данные приведены на рисунке 1.

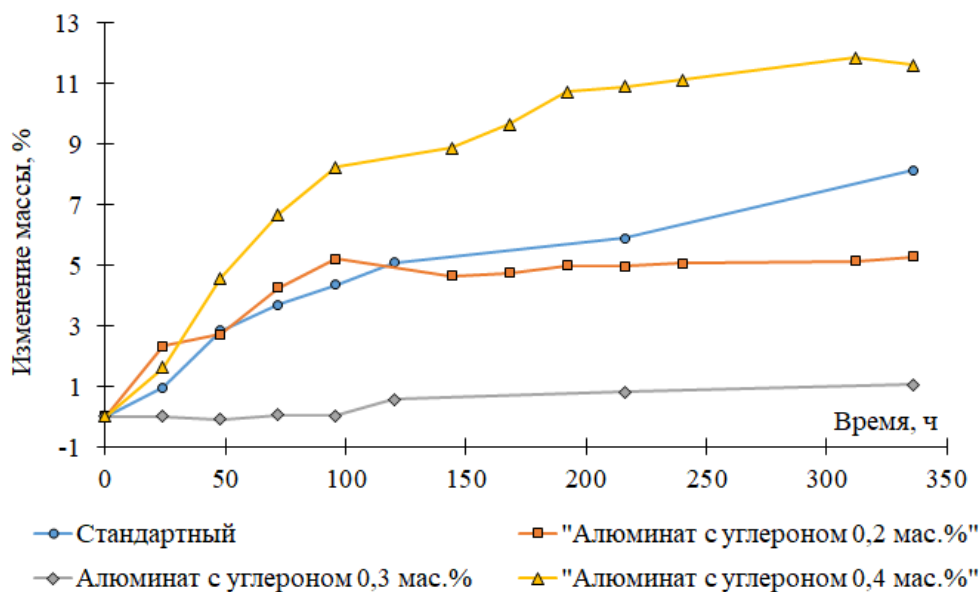


Рисунок 1. Изменение массы образцов алюминатов бария-кальция при выдержке на воздухе.

Из рисунка 1 видно, что концентрация углерона 0,2 мас. % незначительно стабилизирует гигроскопические свойства алюмината, повышение концентрации до 0,3 мас. % дает максимальный положительный эффект, дальнейшее повышение концентрации до 0,4 мас. % приводит к значительному ухудшению.

3. Заключение

Исследование свойств МПК, модифицированных слоистыми нанокремнеземными структурами в некотором диапазоне концентраций, показало: 1) физические свойства, такие как размер зерна и усадка, смесей порошков с астраленами в количестве 0,2-0,5 мас.% имеют улучшенные значения, что позволяет формировать из них катодные губки со структурой, обеспечивающей эффективный расход и подачу эмиссионного компонента на эмитирующую поверхность, что положительно влияет на эмиссионные свойства МПК, дальнейшее повышение концентрации нецелесообразно ввиду ухудшения конструктивных параметров катодного диска; 2) зависимости основных параметров катодной губки, таких как плотность, пористость и газопроницаемость, для модифицированных астраленами смесей отличаются от чистых вольфрамовых порошков; 3) гигроскопические свойства алюмината бария-кальция стабилизируются присадкой углерона в количестве 0,2-0,3 мас. %, что положительно влияет на эмиссионные свойства, тогда как увеличение концентрации углерона в алюминате до 0,4 мас. % приводит к ухудшению гигроскопичности и эмиссионной способности.

В дальнейшем для исследования положительного влияния на эмиссионные параметры конкретной концентрации астраленов необходимо увеличить количество образцов, а также испытать МПК с каждой из концентраций астраленов 0,2-0,7 мас. % на максимальную эмиссионную способность и срок службы.

Список литературы

1. Gaertner G., Knapp W., Forbes R.G. Modern Developments in Vacuum Electron Sources // Topics in Applied Physics 135. Springer. Nature Switzerland AG 2020.
2. Крачковская Т.М. и др. Металлопористые катоды, модифицированные нанокремнеземом, с высокой долговечностью для применения в приборах СВЧ // Письма в ЖТФ. – 2020. - Т. 46. - Вып. 13. - С.51-54.
3. Крачковская Т.М., Глухова О.Е., Колосов Д.А. Технология изготовления и эмиссионные свойства модифицированных металлопористых катодов М-типа // XII Международный симпозиум "Оптика

- и биофотоника" (Saratov Fall Meeting 2024), Саратов, 23-27 сентября 2024 г. -ЖТФ. -2025. – Т.95. – Вып.5 – С.1039-1048.
4. Косицкий Д.В. и др. Влияние фуллероидных наночастиц – астраленов на водопоглощение эпоксидной смолы ЭД-20 // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т.77. - Вып.8. - С.1398.
 5. Юдович В.М., и др. Физико-механические и мембранные свойства наномодифицированного композита эпоксидноволачная смола – астрален // Вестник СПбГУ. Сер.4. Физика, химия. - 2010. - Вып.3. - С.82-90.
 6. Крачковская Т.М. и др. Влияние модификации вольфрамового порошка нанокремнеземными частицами на его физические свойства // Межвуз. науч. сб. – Саратов: Издательство Саратовского университета, 2025. – Вып. 32. - С.3-7.
 7. Мельникова И.П., Лясников В.Н., Лясникова А.В. Взаимосвязь эмиссионной способности и долговечности металлопористых катодов с характеристиками вольфрамовых порошков // Электронная техника. Сер.1. СВЧ-техника. – 2012. – № 1(512). – С.30-37.