УДК 533.9 https://doi.org/10.15407/itm2021.03.030

С. М. КУЛАГІН[1], Н. І. ПИСЬМЕННИЙ[1], Д. К. ВОРОНОВСЬКИЙ[2], Б. В. ЮРКОВ[2]

РОЗРОБЛЕННЯ КАТОДУ, СТІЙКОГО ДО УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ У ВАКУУМНІЙ КАМЕРІ

*[1]Інститут технічної механіки
Національної академії наук України і Державного космічного агентства України,
вул. Лешко-Попеля, 15, 49005, Дніпро, Україна; e-mail: kulagin@vash.dp.ua
[2]Дніпровський національный університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна;
e-mail: dmitriy.voronovskiy@sets.space*

Метою роботи є розробка термоемісійного катоду, який забезпечує задані робочі параметри та зберігає свою працездатність після тривалого, напротязі кількох діб, перебування в нормальних атмосферних умовах без додаткової ампулізації. Наведено огляд процесів деградації («отруєння») термоемітерів катодів. Проблема деградації вольфрам-барієвих катодів пов'язана із проникненням у внутрішню порожнину катоду хімічно активних речовин, наприклад, кисню. Процес «отруєння» є настільки складним, що не піддається простому теоретичному моделюванню. Тому для оцінки ступеня «отруєння» катода при атмосферному впливові, як правило, спираються на експериментальні дані.

Аналіз данних публікацій щодо стійкості до впливу атмосфери на властивості емітерів катодів виявив, що одним з найбільш перспективних варіантів вирішення задачі, пов'язанної з «отруєнням» катоду, є використання емітеру на основі скандату барію. Обрано конструктивну схему катоду та виготовлено його лабораторний зразок. Експериментально досліджено залежності напруги розряду від струму при різних витратах ксенону і залежності напруги розряду від розходу ксенону при різних струмах (ксенон використовувався в якості плазмоутворюючого газу). В процесі проведення випробувань катод періодично виймався з вакуумної камери для огляду на можливість подальшого використання, максимальний час безперервного знаходження на повітрі складав 14 діб, при цьому повторне включення не виявило істотної зміни характеристик.

Використання скандата барію в якості емісійно-активної речовини термо-емісійного катоду дозволило підвищити стійкість його до впливу атмосферних факторів. Практичне використання розробленого катоду при проведенні експериментальних досліджень, наприклад, у вакуумній камері плазмоелектродинамічного стенду Інституту технічної механіки Національної академії наук України і Державного космічного агентства України, дозволить виключити процедуру частої заміни катоду, що суттєво прискорить проведення наукових досліджень.

Ключові слова: *термоемісійний катод, емітер, джерело плазми, скандат барію.*

The aim of this work is to develop a thermoemission cathode that would ensure the required operating parameters and remain operable after long, several-day, exposure to the air without any additional ampulization. Cathode thrmoemitter degradation (“poisoning”) processes are overviewed. The problem of degradation of tungsten-barium cathodes is caused by the penetration of chemically active substances (for example, oxygen) into the interior space of a cathode. The “poisoning” process is so complex that it can hardly be simulated by simple theoretical methods. Because of this, the cathode “poisoning” degree under exposure to the atmosphere is usually assessed using experimental data.

The analysis of publications on the resistance of cathode emitters to atmospheric exposure showed that one of the most promising solutions to the cathode “poisoning’ problem is the use of an emitter based on barium scandate. A cathode construction diagram was chosen, and a laboratory prototype cathode was made. The current dependence of the discharge voltage at different xenon flow rates and the xenon flow rate dependence of the discharge voltage at different currents were studied experimentally (xenon was the plasma-forming gas). During the trests, the cathode was periodically removed from the vacuuum chamber to inspect it for further use, the maximum duration of continuous exposure to the air was 14 days, and the resets did not reveal any significant change in the performance.

The use of barium scandate as an emission-active substance for the thermoemission cathode improved its resistance to atmospheric exposure. The practical use of the cathode developed in experimental studies, for example, in the vacuum chamber of the plasmaelectrodynamic setup of the Institute of Technical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine and the State Space Agency of Ukraine, will eliminate frequent cathode replacements, thus significantly speeding up research activities.

Keywords: *thermoemission cathode, emitter, plasma source, barium scandate.*

Вступ. Метою роботи є створення слабкострумового катоду джерела плазми, призначеного для проведення експериментальних досліджень у вакуумній камері плазмоелектродинамічного стенду Інституту технічної механіки Національної академії наук України і Державного космічного агентства України (ІТМ НАНУ і ДКАУ). Катодний вузол, який використовується на цей час, створений на базі нагрівної танталової стрічки, не може забезпечити тривалий термін роботи у зв'язку з прискореним випаровуванням оксидів титану при робочій температурі близько 2000 K. Ресурс такого катоду становить 3–5 годин внаслідок окислення титану при відносно великому робочому тиску $3 \cdot 10^{-4}$ Па у вакуумній камері.

Одним з найбільш перспективних варіантів вирішення задачі є використання катоду з емітером на основі сполуки барію (алюмінати, гафнати, скандати тощо).

Такі катоди широко використовуються в елекровакуумних приладах і мають рекордно високі характеристики, зокрема, робочий ресурс досягає декількох тисяч годин. Робота катодів у газорозрядних приладах із частою розгерметизацією вакуумної камери накладає істотні обмеження на матеріали, що використовуються. При виборі конкретної сполуки термо-емітера слід враховувати те, що при відкачуванні камери використовуються паро-масляні насоси, які вносять масляні забруднення і можуть негативно позначитися на роботі катоду джерела плазми. Крім того, проведення досліджень вимагає частої розгерметизації вакуумної камери, що може привести до деградації матеріалу катоду («отруєння» компонентами, які перебувають у повітрі). Таким чином, вибір матеріалу термо-емітеру для роботи катодного вузла в умовах плазмоелектродинамічного стенду ІТМ НАНУ і ДКАУ є актуальним.

Аналіз процесів «отруєння» термо-емітерів катодів. Прийнято вважати, що деградація катодів, які містять вольфрам-барієві сполуки, пов'язана з поверхневими змінами емітеру. Перебування емітера на відкритому повітрі при відкритті вакуумної камери призводить до хімічних реакцій на його поверхні за участю O, CO_2, H^+, OH^- та ін. компонентів повітря. Оцінки показують, що при зберіганні емітера при нормальних кліматичних умовах кількість кисню, що утримується у його внутрішньому об'ємі, буде достатньою для утворювання поверхневого шару, хімічний склад якого помітно відрізняється від вихідного хімічного складу емітера [1]. При роботі катоду також має місце ефект рециклінга, при якому отруйні речовини, що перебувають на поверхні емітеру, можуть неодноразово відділятися з цієї поверхні та знову вертатися на неї до утворення стійких хімічних сполук, що призводить до стійкої деградації матеріалу. У проміжних хімічних реакціях, що відбуваються на поверхні емітера, не виключається вплив сполук, що містять атоми водню ($H_2O=H^+ + OH^-$) [2]. Крім того, металевий барій має більшу спорідненість до кисню, водню та азоту. З киснем металевий барій реагує вже при кімнатній температурі, у той час з воднем з'єднується при температурі вище 120°C, утворюючи гідрид барію, а з азотом – при температурі вище 260°C, утворюючи нітрид барію. Такі сполуки можуть не тільки затрудняти стартове підпалювання розряду катода, але і погіршувати його робочі характеристики.

Проблема деградації вольфрам-барієвих катодів пов'язана із проникненням у внутрішню порожнину катода хімічно активних речовин, наприклад, кисню. Це викликає необхідність оцінки ступеня деградації після впливу активних речовин. Теоретичні методи оцінки ступеня деградації вольфрам-барієвих емітерів направлено більшою мірою на дослідження явищ виділення барію з його поверхні в результаті випарювання, іонного бомбардування, взаємодії барію з атмосферою. Ці дослідження присвячені, як правило, «отруєнню» катодів у процесі функціонування. Процес «отруєння» є настільки складним, що не піддається простому теоретичному моделюванню. Тому для оцінки ступеня «отруєння» катода при кліматичному впливові, як правило, спираються на експериментальні дані.

Для того, щоб якісно оцінити характер деградації катода в результаті різного роду впливів, слід розглядати три основні типи «отруєння» катода:

– «отруєння», яке призводить до неможливості забезпечення підпалювання розряду катода відповідно до заданої процедури його запуску;

– часткове «отруєння» емітера, що призводить до підвищення напруги на катоді та деякого його перегріву при номінальному струмі розряду;

– приховане «отруєння» емітера, яке може бути визначено тільки при тривалій роботі катода, тобто може скоротити ресурс роботи катода.

До «отруєння» твердими речовинами слід віднести також шкідливий вплив на оксидний катод багатьох вуглеводнів. В умовах роботи катода жирові та масляні забруднення можуть розкладатися на більш прості гази такі, як CH_4, CO, CO_2, H_2O, H_2. Іонізований метан при тисках (10^{-5} – 10^{-7}) Па відіграє роль активатора оксидних катодів, а пари бензолу (C_6H_6) при тиску близько 10^{-4} Па активують барієві (оксидні) катоди після їх «отруєння» киснем. Поряд із цим існує думка [3], що відкачка електровакуумних приладів безолійними насосами поліпшує їх параметри та довговічність. Це протиріччя можна, вочевидь, пояснити наступними причинами. По-перше, одним з кінцевих продуктів розкладання вуглеводнів в умовах працюючих електровакуумних приладів може бути вуглець. Оскільки катод – самий нагрітий елемент приладу, реакція розкладання вуглеводнів відбувається саме на ньому з відкладанням вуглецю і, як наслідок, зниження температури катода. У результаті різко знижується емісія катода та відновити її вже не вдається. По-друге, пари жирів та вуглеводнів мають велику пружність, що перешкоджає досягненню в електровакуумних приладах високого вакууму. Складні молекули цих речовин, крім того, не стійкі: вони розпадаються при бомбардуванні зарядженими частками навіть із малими енергіями. Ефективність десорбції газу поверхнями при бомбардуванні їх електронами з енергією (20 – 100) еВ зростає, приблизно в 5000 разів, якщо відкачка приладу ведеться масляними дифузійними насосами, тобто коли поверхні електродів забруднені вуглеводнями. При електронному бомбардуванні вуглеводневих плівок, так само як і при піролізі, утворюються елементарні гази CH_4, CO, CO_2 та H_2. Таким чином, з однієї молекули вуглеводню утворюється відразу кілька молекул інших газів, що створює сприятливі умови для інтенсивного бомбардування іонами як катода, так і інших електродів з низькими потенціалами. У результаті цього прискорюються процеси переносу різних речовин у катоді. По-третє, при прожарюванні деталей в вуглеводневому середовищі вони насичуються вуглецем. Це явище добре відомо з досвіду плавки металів у вакуумних печах, які відкачуються масляними дифузійними насосами. Накопичуючись у приповерхневому шарі деталі, вуглець відновлює окисли як самого метала, так і його домішок, причому у вакуумі реакція відновлення протікає при значно менших температурах, чим у звичайних умовах. А це знову призводить до підвищення газовиділення деталями, головним чином CO і CO_2. Вуглеводні розкладаються на гарячому катоді та зменшують його емісійну здатність [4].

Вибір матеріалу термо-емітера для роботи катодного вузла в умовах плазмоелектродинамічного стенда ІТМ НАНУ і ДКАУ. Відомо, що до складу атмосферного повітря входять O_2 (23,1 масс.%), N_2 (75,5 масс.%), CO_2

(0,046 масс.%). У повітрі перебувають також пари H_2O (до 1,3 мас.%). При роботі термоемісійних катодів у плазмотронах найважливішою проблемою стає стійкість до «отруєння» матеріалу катода при контакті з атмосферним повітрям як у процесі роботи плазмотрона, так і в період його відключення. Як показують експерименти, сполука $Ba_3Sc_4O_9$ (скандат барію) єдина в системі складних оксидів рідкісноземельних металів, яка не гідролізується навіть парами води при температурі 25°С и відносній вологості повітря 100 %. Крім того, великий зміст BaO робить перспективним саме сполуку $Ba_3Sc_4O_9$ у якості термоемісійного матеріалу для катодів плазмотронів [5].

Термічну стійкість структури $Ba_3Sc_4O_9$ можна характеризувати величиною тиску пари BaO над поверхнею катода. Розраховані значення тиску пари BaO над скандатом барію на 1 порядок нижче, чим над алюмінатними катодами (BaO)0,5CaOAl$_2$O$_3$, які широко використовуються в електровакуумних приладах. За оцінками, робоча температура скандатного катода в режимі низьковольтної дифузійної дуги не перевищує 1523 К. Розрахунки швидкості випарювання BaO із скандатного катода при робочій температурі 1523 К дає значення 9·10 кг/м^{2}с. Відносно низька швидкість випарювання повинна забезпечувати робочий ресурс катода на рівні декількох тисяч годин [6].

Основною перевагою скандатних катодів відносно традиційних алюмосилікатних катодів є рекордна густина струму термо-емісії. При виробництві електровакуумних приладів широко застосовуються метало-пористі катоди на основі вольфрамової губки, просоченої алюмінатом барій-кальцієвою сполукою 2,5BaO0,4CaOAl$_2$O$_3$. Густина струму термоемісії такого катода при температурі (1050–1100)°С становить (10–15) А/см^2. Властивості скандатних катодів дозволяють при тій же температурі забезпечити можливість одержання на серійних зразках катодів густини струму до 100 А/см^2, а в окремих випадках – до 150 А/см^2 [7, 8].

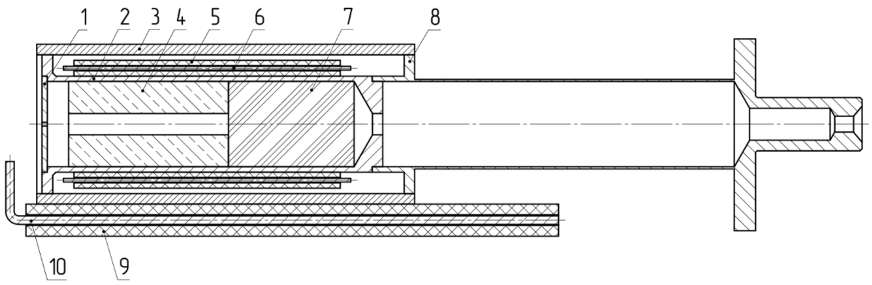
До недоліків скандатних катодів можна віднести нестабільність робочих характеристик у часі [9], втім в умовах проведення короткострокових експериментальних досліджень на плазмоелектродинамічному стенді ІТМ НАНУ і ДКАУ не є визначальним чинником.

В роботі [5] наведено технологію виготовлення катоду $Ba_3Sc_4O_9$+W. Для катодів на основі оксиду барію заздалегідь виготовлюють губку з W, W-Re або W-Mo, яка просочується емісійно-активним складом. Для отримання катодів на основі скандата барію і вольфраму було використано наступну технологію. На першому етапі карбонат $BaCO_3$ і оксид скандію Sc_2 O_3 марки «г», змішували в співвідношенні, відповідному стехіометричному складу з'єднання $Ba_3Sc_4O_9$. Потім його пресували в зразки діаметром 60 мм і висотою 5 мм. Синтез проводили нагріванням на повітрі при 1400°С протягом 2 годин. Після подрібнення зразків проводилося повторне пресування і спікання при 1400°С протягом 4 годин для поліпшення гомогенності складу. Надалі синтезований матеріал подрібнювали до розмірів частинок (40...60) мкм. За даними досліджень показано, що зміна пористості губки в межах (20...50)% не суттєво впливає на струм емісії електронів. Істотним недоліком усіх просочених катодів є складність виконання умов просочення (тривале, повільне розкладання карбонатів з одночасним знегажуванням нагрітого катоду). Процес просочення досить критичний до температури. Прискорення нагрівання без доброго знегажування (Р =5·10^{-5} Па) призводить до небажаного глибокого окислення вольфрамової губки.

За сукупністю наявних даних, у якості термо-емітера катода, що розробляється, обрано вольфрамову губку, просочену скандатом барію $Ba_3Sc_4O_9$.

Вибір конструктивної схеми катода. Розробка надійної конструкції катода включає вибір: геометрії каналу катода; конструкційних матеріалів; параметрів нагрівача; геометричних розмірів тощо. При відборі можливих варіантів модифікації катодного вузла джерела плазми плазмоелектродинамічного стенду з метою підвищення робочого ресурсу за основу було взято класичну схему порожнистого катода із зовнішнім стартовим нагрівачем і підпалювальним електродом.

Конструктивну схему катода наведено на рис. 1.



1 – діафрагма; 2 – корпус емітера; 3 – тепловий екран; 4 – емітер; 5 – керамічні трубки нагрівача; 6 – нагрівач; 7 – танталовий геттер; 8 – газопідвід; 9 – керамічна трубка підпалювального електрода; 10 – підпалювальний електрод

Рис. 1 – Конструктивна схема катода

Діафрагму катода виготовлено з танталу товщиною 0,3 мм, діаметр вихідного отвору 0,35 мм. Корпус виконано з ніобію, а газопідвід з титану через його низьку теплопровідність і прийнятну зварювальність з ніобієм. Тепловий екран виконано з декількох шарів ніобієвої фольги, підпалювальний електрод з вольфрамового дроту встановлено у керамічну трубку та закріплено назовні теплового екрану. Нагрівач виготовлено з вольфрам-ренієвого дроту діаметром 0,35 мм та ізольовано від корпусу емітера керамічними трубками. Танталовий геттер призначено для очищення ксенону від домішок і являє собою клубок з танталового дроту діаметром 0,05 мм. Емітер виготовлено за технологією, наведеною в [5], і запресовано у корпус катода. Загальний вид експериментального зразка катода наведено на рис. 2.

Експериментальні дослідження характеристик скандатного катода.

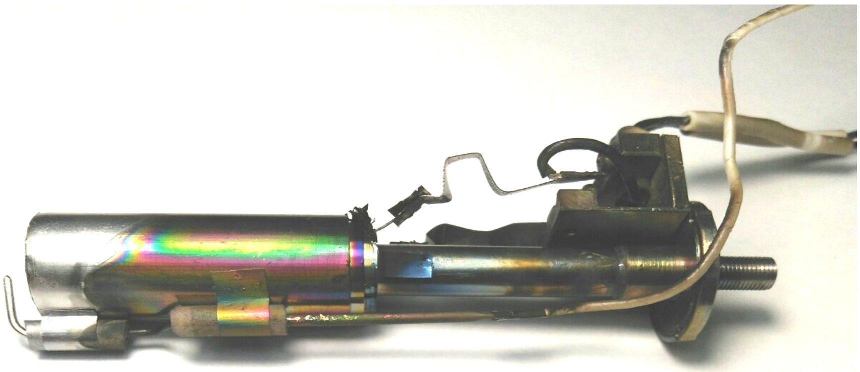


Рис. 2 – Загальний вид експериментального зразка катода

Випробування катода проводилися у вакуумній камері об'ємом 1,5 $м^3$, при динамічному тиску не вище $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Досліджувалася робота катода на ксеноні в діодному режимі на постійному струмі, анод являв собою молібденову пластину, розташовану на відстані 20 мм від переднього зрізу катода. Робота катода забезпечувалася двома джерелами живлення: для ланцюга нагрівача – Masteram MR 3005-2, для ланцюга розряду – Masteram MR 1505D. Підпалювальний електрод живився від розрядного джерела через баластовий опір (25 кОм). Перед включенням катод активувався нагріванням у вакуумі при тиску не вище $5 \cdot 10^{-5}$ Па на протязі 5-ти годин (до початку виникнення струму в ланцюзі катод-анод).Температура емітера в процесі активації підтримувалася на рівні порядку 1200°С.

В процесі випробувань визначалися залежності напруги розряду Up від струму Ip при різних витратах ксенону (вольт-амперні характеристики) і залежності напруги розряду від розходу ксенону при різних струмах (вольт-розхідні характеристики). Отримані характеристики представлено на рис. 3, 4 і є типовими для алюмо-силікатних барієвих катодів. Ці дані також у цілому відповідають результатам досліджень скандатного катода, які наведено у [5].

Основною метою розробки нового катодного вузла був розв'язок проблеми стійкості до отруєння матеріалу катода при контакті з атмосферним повітрям. В процесі проведення випробувань катод періодично виймався з вакуумної камери для огляду, максимальний час безперервного знаходження на повітрі складал 14 діб, при цьому повторне включення не виявило істотної зміни характеристик.

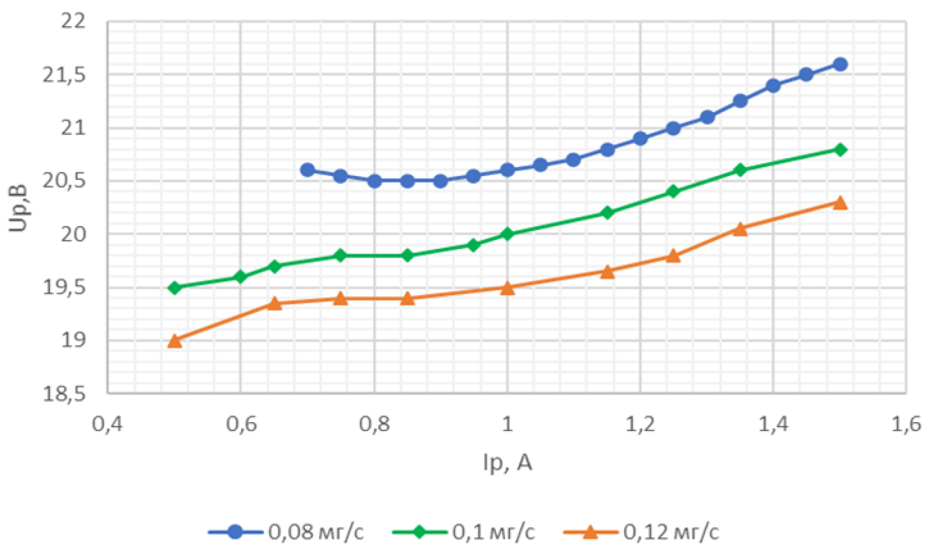


Рис. 3 – Вольт-амперні характеристики катода при різних розходах ксенону

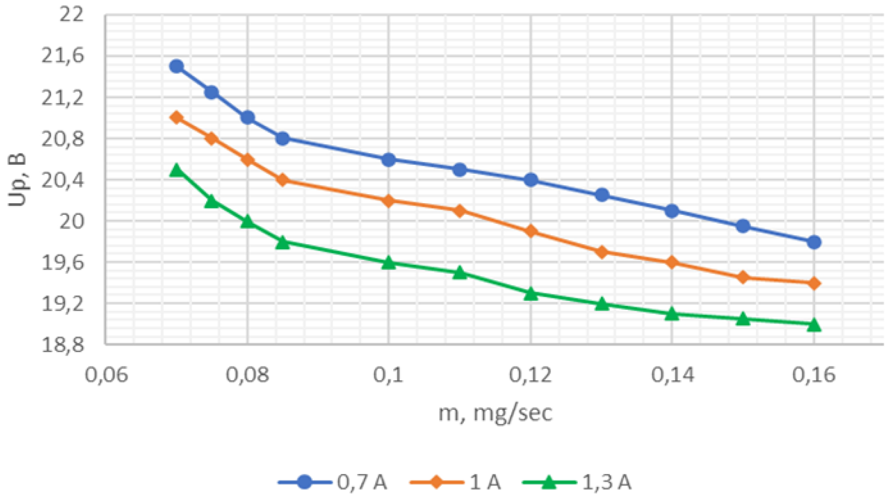


Рис. 4 – Вольт-розхідні характеристики катода при різних токах разряду

Висновки. Використання скандата барію в якості емісійно-активної речовини термо-емісійного катода дозволило розробити високоефективний, стійкий до отруєнь катод, який має всі переваги традиційних алюмосилікатних катодів. Практичне використання розробленого катода при проведенні експериментальних досліджень у вакуумній камері плазмоелектродинамічного стенду ІТМ НАНУ і ДКАУ дозволить виключити процедуру частої заміни катода, що суттєво прискорить проведення наукових досліджень.

1. *Говорякин Р. Г., Шепель В. В.* Курс общей физики. М.: Высшая школа, 1972. 230 с.
2. *Поливникова О. В., Земчихин Е. М.* Катоды спиральной формы для магнетронов СВЧ-нагрева. Электротехника. 1996. Сер. 1. № 1. С. 40–45.
3. *Кудинцева Г. А., Мельников А. И., Морозов А. В. и др.* Термоэлектронные катоды. М.-Л.: Энергия, 1966. 368 с.
4. *Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983, 240 с.
5. *Планковский С. И., Островский Е. К., Цегельник Е. В.* Импрегнированный катод на основе скандата бария. Авиационно-космическая техника и технология. 2008. №2. С. 78–84.
6. *Можес Б. Я.* Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука, 1968. 479 с.
7. *Киселев А. Б.* Металлооксидные катоды электронных приборов. М.: МФТИ. 2001. 240 с.
8. *Юдинская И. В., Паромова М. В.* Синтез и исследование термической устойчивости и эмиссионной способности скандатов бария. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 10. С. 1805–1808.
9. *Шнюков В. Ф., Лушкин А. Е., Гетьман О. И. и др.* Влияние скандия на свойства металлопористых катодов. Изв. РАН. Физика. 1994. Т. 58, № 10. С. 171–175.

Отримано 21.05.2021,
в остаточному варіанті 21.09.2021