

## A new anti-emission material for manufacturing of cathode-mesh electrodes

I. P. Melnikova<sup>†</sup>, A. V. Lyasnikova, S. V. Maltseva

<sup>†</sup>melnikova\_ip@mail.ru

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya st., 410054, Saratov, Russia

The paper examines the properties of anti-emission materials, in which the mechanism of emission suppression is associated with the decomposition of a BaO layer. Oxide components diffuse into the surface layer, while barium, as a material with low work function, quickly evaporates from the surface of electrodes composed of anti-emission materials. Electrodes of the cathode-mesh assemblies are made of materials with recrystallization temperature of about 900°C, which is close to the working grid temperature. The newly developed vanadium based alloy VZrCNb10-1 is characterized by a higher recrystallization temperature of 1250°C. It is experimentally demonstrated that VZrCNb10-1 is capable of dissolving more oxygen without changes in the phase composition of the surface and significant changes in the mechanical properties. This alloy has a better ability to maintain the strength and technological characteristics during annealing in the vacuum of  $6.65 \cdot 10^{-3}$  Pa as compared to hafnium and ZrNb-25 alloy. VZrCNb10-1 is a high-strength heterophase material with carbide hardening and high strength about 60 kg/mm<sup>2</sup> and has good ductility of about 15%. VZrCNb10-1 allows for manufacturing components with small radii of curvature using deep-drawing methods maintaining fine-grained structure at the bend points with a high yield percentage. The studies show that at temperatures of the working mesh of 800, 1000, and 1100°C, the tensile strength of the VZrCNb10-1 alloy is 2.5 – 4 times higher than that of the ZrNb-25 alloy or hafnium. VZrCNb10-1 provides an at least twice enhanced durability of electron guns as, compared to the nodes with hafnium grids.

**Keywords:** anti-emission material, phase composition, strength, shape stability.

## Новый антиэмиссионный материал для изготовления электродов катодно-сеточных узлов

Мельникова И. П.<sup>†</sup>, Лясникова А. В., Мальцева С. В.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.,  
ул. Политехническая 77, 410054, Саратов, Россия

Исследованы свойства антиэмиссионных материалов, механизм подавления эмиссии которых связан с разложением слоя BaO. Оксидные компоненты диффундируют в поверхностный слой, при этом барий, материал с низкой работой выхода, быстро испаряется с поверхности электрода из антиэмиссионного материала. В настоящее время электроды катодно-сеточных узлов изготавливают из материалов с температурой рекристаллизации, близкой к температуре работающей сетки (900°C), в основном, из Hf, сплава ЦН-25 без покрытия, Mo с покрытием из Zr, Ti и пр. Вновь разработанный сплав на основе ванадия ВЦУН10-1 отличается высокой температурой рекристаллизации, равной 1250°C. Экспериментально показано, что сплав ВЦУН10-1 способен растворять большее количество кислорода без изменения фазового состава поверхности и значительного изменения механических свойств. Сплав обладает лучшей способностью сохранять прочностные и технологические характеристики при отжиге в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па, чем гафний и сплав ЦН-25. ВЦУН10-1 относится к высокопрочным, гетерофазным материалам с карбидным упрочнением и обладает высокой прочностью, примерно равной 60 кг/мм<sup>2</sup>, при хорошей пластичности около 15%. Сплав на основе ванадия позволяет изготавливать детали с малыми радиусами кривизны методами глубокой вытяжки с сохранением мелкозернистой структуры в месте изгиба и высоким процентом выхода годного. В результате проведенных исследований показано, что при температурах работающей сетки 800, 1000, 1100°C у сплава ВЦУН10-1 предел прочности в 2,5 – 4 раза выше, чем у сплава ЦН-25 и гафния. ВЦУН10-1 обеспечивает повышенную не менее чем в два раза долговечность электронных пушек при использовании в качестве электродов катодно-сеточного узла по сравнению с узлами с сетками из гафния.

**Ключевые слова:** антиэмиссионный материал, фазовый состав, прочность, формоустойчивость.

## 1. Введение

Электроды катодно-сеточных узлов электровакуумных приборов изготавливают с применением антиэмиссионных материалов, способных подавлять эмиссию продуктов испарения катода с низкой работой выхода электронов [1].

Механизм подавления эмиссии имеет разную природу. Так, золото и платина с продуктами испарения катода образуют интерметаллидные соединения. Покрывают из золота применяют для катодов с невысокой рабочей температурой и с рабочей температурой сетки не более 500°C [1, 2].

Механизм подавления эмиссии циркония, титана, гафния связан с разложением слоя оксида бария ВаО. Оксидные компоненты диффундируют в покрытие, при этом барий, материал с низкой работой выхода, быстро испаряется с поверхности электрода из антиэмиссионного материала. Вторичная эмиссия с сеток при этом существенно уменьшается [1–3].

В катодно-сеточных узлах, рабочая температура катодов которых равна 1000–1100°C, применяют сетки из молибдена с покрытием из циркония или титана или сетки без покрытия из гафния или сплава ЦН-25.

Однако температуры рекристаллизации материалов сеток из молибдена (900–1000°C), гафния (950–1100°C) и циркония (750°C) близки к температуре работающей сетки. В связи с этим, электровакуумные приборы выходят из строя в результате потери формоустойчивости сеток в процессе работы. При этом происходит их локальный перегрев, вплоть до полного выгорания. Поэтому применение в катодно-сеточных узлах антиэмиссионного материала, обладающего более высокой температурой рекристаллизации и более высокой формоустойчивостью, является актуальной и значимой проблемой.

Работа по изготовлению сплава выполнялась совместно с предприятием ГИРЕДМЕТ (г. Москва) по техническому заданию авторов, соответствующему требованиям к электродам катодно-сеточных узлов электровакуумных приборов.

В результате разработан сплав на основе ванадия, легированный ниобием (10%), цирконием (~1%) и углеродом (~1%) — ВЦУН10-1. Ванадий близок по свойствам к материалам, обладающим высокими антиэмиссионными свойствами, таким как гафний, титан или цирконий. Легирующие добавки, ниобий и цирконий, согласно [4], также обладают высокими антиэмиссионными свойствами. Кроме того, они обеспечивают упрочнение сплава в результате образования карбидов и эффективно снижают пластическую деформацию материала путем торможения передвижения дислокаций.

Настоящая статья посвящена исследованию свойств ВЦУН10-1, используемого в качестве заготовок сеток и электродов катодно-сеточных узлов. Приведены сравнительные исследования свойств сплава со свойствами широко используемого гафния и сплава на основе циркония ЦН-25.

## 2. Методика исследований

Рентгенофазовый анализ выполняли на установке ДРОН-4 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Испытания на растяжение проводили на установке ИР5082-100, высокотемпературные испытания на растяжение в вакууме — на испытательной машине ПВ-312М, испытания на глубину сферической лунки — на установке ПТЛ. Отжиг производили в вакуумной электропечи сопротивления СНВЭ-16/13. Для улучшения вакуума  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па создавали микрозону путем плотной укладки заготовок, защиты молибденовыми прокладками с двух сторон и упаковки полученной стопки в обезгаженную танталовую фольгу толщиной 0,02 мм. Фольга обеспечивала локальное улучшение вакуума. Газосодержание (массовая доля, %) в исходных (деформированных) и отожженных листах толщиной 0,3 мм анализировали методом вакуумплавения по ГОСТ 22720.1-77 на специально подготовленных образцах.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

Детали и заготовки для сеток катодно-сеточных узлов изготавливают при комнатной температуре из отожженных в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  —  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па заготовок, в то время как рабочая температура изделий из этих материалов составляет около 900°C в более высоком вакууме (не ниже  $4 \cdot 10^{-5}$  Па). В связи с этим большое значение имеют структура, прочностные и пластические характеристики заготовок материалов в условиях комнатных температур и прочность готовых изделий при повышенных температурах.

Рентгеноструктурный анализ образцов ВЦУН10-1 в исходном состоянии и после испытаний в качестве сеток показал, что сплав относится к высокопрочным, гетерофазным сплавам с упрочнением карбидами ванадия VC и циркония ZrC (O). Введение ниобия с целью упрочнения матрицы приводит к его растворению в решетке ванадия с образованием твердого раствора, что также способствует повышению его прочности.

Повышение растворения кислорода остаточных газов печей в гафнии, сплавах ЦН-25 и ВЦУН10-1, при отжиге заготовок в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па, показано методом вакуумплавения (табл. 1).

**Табл. 1.** Содержание кислорода (масс. %) в деформированных и отожженных в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па листовых заготовках толщиной  $0,3 \cdot 10^{-3}$  м.

**Table 1.** Amount of oxygen (mass. %) for the sheet samples up to  $0,3 \cdot 10^{-3}$  m thick, deformed and annealed in the vacuum  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Pa.

Материал Material	Содержание кислорода (масс. %) Amount of oxygen (mass. %)	
	деформированные deformed	отожженные annealed
Сплав ЦН-25 ZrNb-25 alloy	0,02	0,06
Гафний ГФИ Hafnium GFI	0,03	0,06
Сплав ВЦУН10-1 VZrCNb10-1 alloy	0,02	0,07

Из табл. 1 видно, что разработанный сплав ВЦУН10-1 относится к материалам, активно растворяющим в себе кислород остаточных газов печей при повышенных температурах в условиях вакуума. Таким образом, сплав ВЦУН10-1, так же как гафний и цирконий, обладает антиэмиссионными свойствами, что позволяет применять его в качестве сеток катодно-сеточных узлов.

Гафний и сплав ЦН-25, как видно из табл. 2, при растворении остаточных газов печей, изменяют свой фазовый состав. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что в образцах из гафния и сплава ЦН-25 после отжига, в используемом в производстве для отжига заготовок вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па, образуется карбид и оксид соответствующего металла. При этом в результате визуального анализа обнаружено наличие на поверхности гафния плотной пленки темно-серого цвета и незначительное окисление образцов из сплава ЦН-25. В аналогичных образцах из сплава ВЦУН10-1 наличие окислов визуально и рентгеноструктурным методом не было обнаружено (табл. 2). Структура образцов из сплава ВЦУН10-1 при отжиге в исследуемом вакууме не изменяется.

Сравнение данных, приведенных в табл. 3, показывает, что гафний наиболее интенсивно изменяет свои свойства при растворении остаточных газов печи. Более низкий вакуум при отжиге приводит к уменьшению глу-

бины вытяжки, значительному снижению пластичности и повышению прочности материала.

Результаты таблиц 1, 2 и 3 показывают, что сплав ВЦУН10-1 способен растворить большее количество кислорода без изменения фазового состава и значительного изменения свойств, чем гафний и сплав ЦН-25. Эта способность свидетельствует о том, что заготовки деталей и сборочные единицы из гафния и сплава циркония требуют более тщательной защиты от остаточных газов вакуумных печей, чем из сплава ВЦУН10-1 в процессе выполнения отжига.

Даже при применении защиты поверхности заготовок из гафния и сплава ЦН-25 при отжиге, заготовки из сплава ВЦУН10-1 обладают более высокой прочностью при хороших показателях пластичности. Это позволяет изготавливать детали с малыми радиусами кривизны ( $R_{0,1max}$ ) методами глубокой вытяжки с сохранением мелкозернистой структуры листа после отжига в месте его изгиба и высоким процентом выхода годного. Этого не удастся достичь при изготовлении сеток из мелкозернистого гафния даже с радиусом кривизны  $R_{0,6max}$ .

Прочность ВЦУН10-1 при комнатной температуре в 1,5 раза выше, чем у гафния, при практически одинаковой пластичности.

Наличие мелкодисперсных карбидов в сплаве ВЦУН10-1 определяет высокую жаропрочность сплава.

**Табл. 2.** Рентгеноструктурный анализ влияния вакуума при отжиге заготовок на фазовый состав гафния и сплавов ЦН-25 и ВЦУН10-1.

**Table 2.** The X-ray diffraction analysis for the influence of vacuum on the phase composition of hafnium, and ZrNb-25 and VZrCNb10-1 alloys under annealing.

Марка материала Material brand	Толщина образцов, $h \cdot 10^3$ , м Thickness of samples, $h \cdot 10^3$ , m	Режим отжига Annealing mode	Фазовый состав после отжига в вакууме $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па Phase structure after annealing in vacuum $6,65 \cdot 10^{-3}$ Pa	Фазовый состав после отжига в вакууме $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па Phase structure after annealing in vacuum $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa
ГФИ-1 GFI	0,3	950°C, 30 min	Hf, HfO <sub>2</sub> , HfC	Hf, HfC
ЦН-25 ZrNb-25	0,3	750°C, 30 min	Zr, твердый раствор на основе Nb, ZrO <sub>2</sub> , ZrC Zr, solid solution on the basis of Nb, ZrO <sub>2</sub> , ZrC	Zr, твердый раствор на основе Nb, ZrC Zr, solid solution on the basis of Nb, ZrC
ВЦУН10-1 VZrCNb10-1	0,3 0,1	1250°C, 30 min	твердый раствор на основе V, VC, ZrC(O) solid solution on the basis of V, VC, ZrC(O)	

**Табл. 3.** Влияние вакуума в процессе отжига на предел прочности ( $\sigma_b$ ), относительное удлинение ( $\delta$ ) и глубину вытяжки ( $h$ ) образцов из гафния и сплавов ЦН-25 и ВЦУН10-1.

**Table 3.** Influence of vacuum during annealing on the stress limit ( $\sigma_b$ ), tensile elongation ( $\delta$ ), and deep-drawing ration ( $h$ ) of hafnium and the ZrNb-25 and VZrCNb10-1 alloys.

Марка материала Material identification	Толщина образцов, $h \cdot 10^3$ , м Sample thickness, $h \cdot 10^3$ , m	Режим термообработки Heat treatment mode	$6,65 \cdot 10^{-3}$ Па $6,65 \cdot 10^{-3}$ Pa			$1,33 \cdot 10^{-4}$ Па $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa		
			$\sigma_b \cdot 10^{-1}$ , МПа $\sigma_b \cdot 10^{-1}$ , MPa	$\delta$ , %	$h \cdot 10^3$ м $h \cdot 10^3$ m	$\sigma_b \cdot 10^{-1}$ , МПа $\sigma_b \cdot 10^{-1}$ , MPa	$\delta$ , %	$h \cdot 10^3$ м $h \cdot 10^3$ m
ГФИ-1 GFI	0,3	950°C, 30 min	56,8	4,8	1,06	51,1	15,0	2,07
	0,1		47,0	7,0	1,2	40,5	12,5	1,7
ЦН-25 ZrNb-25	0,3	750°C, 30 min	66,5	8,0	–	62,1	9,2	–
	0,1		68,5	5,0	2,1	65,0	5,5	2,6
ВЦУН10-1 VZrCNb10-1	0,3	1250°C, 30 min	63,3	15,0	3,06	62,2	15,2	3,12
	0,1		62,2	9,5	2,64	61,5	15,0	2,85

Его температура первичной рекристаллизации составляет 1250°C, а следовательно, температура отжига значительно выше, чем у гафния и сплава ЦН-25 (табл. 2, 3).

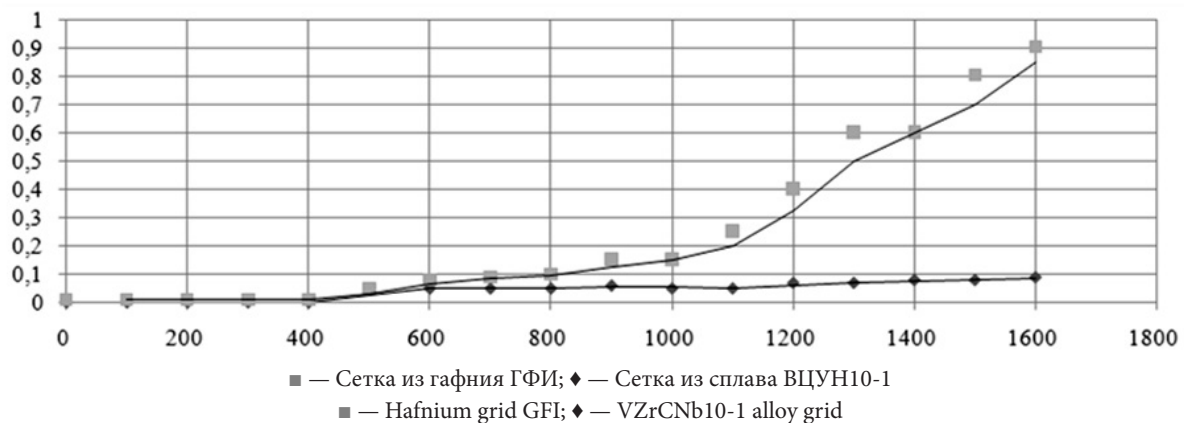
При повышенных температурах, в интервале 800–1100°C и вакууме  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па, прочностные характеристики сплава ВЦУН10-1 в 2,5–4 раза выше, чем у гафния и сплава ЦН-25 (табл. 4), что должно способствовать повышению формоустойчивости материала при долговечной работе в качестве электродов катодно-сеточных узлов.

Испытания, выполненные в макетах катодно-сеточных узлов с технологическим анодом, показали (рис. 1), что долговечность узлов при использовании в качестве сеток сплава ВЦУН10-1 повышается не менее чем в 2 раза по сравнению с узлами с сетками из гафния. Критерием долговечности является ток утечки  $i_{\text{ут}}$  между катодом и управляющей сеткой, который не должен превышать 0,1 мА.

**Табл. 4.** Механические свойства листовых образцов сплавов ВЦУН10-1, ЦН-25 и гафния ГФИ-1 толщиной 0,3 мм при комнатной температуре (20°C) и температуре рабочей сетки (800–1100°C)

**Table 4.** Mechanical properties of the sheet sample alloys VZrCNb10-1, ZrNb-25 and the hafnium GFI-1, 0,3 mm thick, at the room temperature (20°C) and the working grid temperature (800–1100°C)

Материал Material	Режим термообработки Heat treatment mode	$\sigma_b \cdot 10^{-1}$ , МПа			
		Температура испытаний, °C Temperature of tests, °C			
		20	800	1000	1100
ГФИ-1 GFI	950°C, 30 min	45,9	6,5	5,5	3,2
ЦН-25 ZrNb-25	750°C, 30 min	62,0	–	8,3	–
ВЦУН10-1 VZrCNb10-1	1250°C, 30 min	68,0	–	20,6	11,5



**Рис. 1.** Изменение тока утечки макетов электронной пушки с сетками из разных антиэмиссионных материалов при испытаниях на долговечность при температуре катода 1070°C. Толщина теневой сетки — 0,1 мм, управляющей — 0,15 мм.

**Fig. 1.** Changes of the leakage current in electronic gun models with grids of various anti-emission materials during endurance tests with the cathode temperature at 1070°C. Thickness of the shadow grid — 0,1 mm, thickness of the control grid — 0,15 mm.

#### 4. Заключение

Показано, что при комнатной температуре предел прочности сплавов ВЦУН10-1 и ЦН-25 в 1,5 раза выше, чем у гафния. А при температурах, соответствующих температурам рабочей сетки, у сплава ВЦУН10-1 он в 2,5–4 раза выше, чем у сплава ЦН-25 и гафния.

Разработанный сплав на основе ванадия ВЦУН10-1 обладает лучшей способностью сохранять прочностные и технологические характеристики при отжиге в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па, чем гафний и сплав ЦН-25, при этом не требует специальной защиты поверхности заготовок при отжиге.

Показано, что применение сплава ВЦУН10-1, вместо гафния, приводит к значительному, не менее чем в 2 раза, повышению долговечности электронной пушки.

*Благодарность/Aknowledgements.* Часть исследований выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МД-1403.2017.8.

#### Литература/References

1. B.Ch. Dubua, O.K. Cultashev, O.V. Polivnikova. Electronic Engineering. Series 1, Microwave Engineering. 4(497), 3–22 (2008). (in Russian) [Б.Ч. Дюбуа, О.К. Култашев, О.В. Поливнокова. Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 4(497), 3–22 (2008).]
2. B.Ch. Dubua. Radio electronics questions. Series 1: Electronics. 12. 61 (1960). (in Russian) [Б.Ч. Дюбуа. Вопросы радиоэлектроники. Сер.1. Электроника. 12. 61 (1960).]
3. A.M. Sokolov, A.N. Kargin, O.A. Morozov. Electronic Engineering. Series 1, Microwave Engineering. 1(508). 64–69 (2011). (in Russian) [А.М. Соколов, А.Н. Каргин, О.А. Морозов. Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 1(508). 64–69 (2011).]
4. Zh.N. Babanov, V.I. Kozlov, A.A. Andreev. Electronic equipment. Series 6. Materials. 8(320). 14–17 (1980). (in Russian) [Ж.Н. Бабанов, В.И. Козлов, А.А. Андреев. Электронная техника. Сер.6. Материалы. 8(320). 14–17 (1980).]