

## 2-5. Odgazowywanie i aktywowanie katod.

Równolegle z procesami dysocjacji węglanów, redukcyjnym oddziaływaniem węgla, powstającego z rozkładającego się lepiku, z tlenkami metali ziem alkalicznych, reakcje materiału rdzenia lub dodatków do niego z warstwą tlenkową, tworzenie twardych roztworów tlenków ich parowaniem itd. winny zachodzić procesy wydzielania gazów z przyrządu próżniowego i jego detali. Skład i ciśnienie tych gazów odgrywają dużą rolę ponieważ wywierają one określony wpływ na proces aktywowania katody. Różnorodność stosowanych materiałów i konstrukcji przyrządów próżniowych, duża różnorodność warunków pracy katod, nie pozwalają rozwiązać zadania określenia optymalnych warunków odgazowywania i aktywowania katod tlenkowych w postaci ogólnej.

Jednakże możliwe jest częściowe rozwiązanie tego problemu przyjętego dla konkretnych typów i przyrządów próżniowych.

Odgazowywanie katody rozpoczyna się z rozkładem wiążącego czynnika (lepiku), który służył dla zamocowania pokrycia węglanowego na rdzeniu katody. Ten proces zachodzi przy odpowiednio niskich temperaturach 150 do 300°C tj. w czasie pierwszego odgazowywania osłony i armatury przyrządu przez wygrzewanie jego w piecu. Lepik rozkłada się na lekko usuwalne gazowe produkty i większą lub mniejszą węglową pozostałość. Białe do tej pory pokrycie staje się szarym. Następnie odgazowuje się wewnętrzna armatura przyrządu i rozpoczyna się rozkład węglanów. Na rys. 2-19 przedstawiono temperaturową zależność ciśnienia dysocjacji węglanów metali ziem alkalicznych [10,48].

rys,2-19

Najniższym ciśnieniem dysocjacji charakteryzuje się węglan baru. W zależności od ciśnienia CO<sub>2</sub> temperatura jego rozkładu może zmieniać się od 850 K (pCO<sub>2</sub>= 10<sup>-5</sup> Tr) do 1100 K (pCO<sub>2</sub>= 10<sup>-1</sup> Tr). Na ile rozkład podwójnych i potrójnych węglanów, nie zważając na to, że znajdują się one w postaci stałych roztworów, zachodzi dla każdego węglanu oddzielnie [49] to danymi z rys. 2-19 można się posługiwać dla wyboru warunków rozkładu pokrycia węglanowego.

Rozkład węglanów prowadzi się w procesie z ciągłym pompowaniem wydzielających się gazów, w tym przypadku, jeśli szybkość pompowania gazów jest znacznie wyższa od szybkości ich wydzielania, szybkość procesu odgazowywania pokrycia w ωCO<sub>2</sub> (g/cm<sup>2</sup>·s) określa się ciśnieniem dwutlenku węgla pCO<sub>2</sub> (Tr) [3] i może być określone za pomocą równania:

$$\omega = 5,8 \cdot 10^{-2} p_{CO_2} \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (2-5)$$

Wielkość ostatniego mnożenia przy temperaturze ok. 1000 K równa np. 0,2; dlatego równanie (2-5) można zapisać w przybliżeniu:

$$\omega_{CO_2} \cdot 10^{-2} p_{CO_2}$$

To wyrażenie z pomocą grafików 2-19 pozwala określić minimalny czas rozkładu węglanów przy zadanej temperaturze.

Rozwiązanie pokazuje, że zwykle pokrycie zawierające 2·10<sup>-3</sup> g/cm<sup>2</sup> dwutlenku węgla może przejść w tlenek przy temperaturze 1000 K w czasie 100 sek a przy 1100 K w czasie 1 sek. Rzeczywisty czas odgazowywania katody jest zazwyczaj trochę wyższy, tak jak szybkość

odpompowywania wydzielających się gazów nie zawsze jest znacznie wyższa od szybkości ich wydzielania i odgazowanie wewnętrznej części pokrycia jest utrudnione, szczególnie w przypadku szczelnych węglanowych pokryć, posiadających małą porowatość [50].

Sugeruje się mieć na uwadze fakt, że rozkład węglanów w wysokiej próżni może zachodzić w dostatecznie niskich temperaturach. Dlatego długie wygrzewanie przyrządu w celu odgazowania armatury i osłony przy temperaturze 800 K zazwyczaj sprowadza się do częściowego rozkładu węglanów z tworzeniem tlenków w powierzchniowej warstwie pokrycia. Jeśli w dalszym ciągu ma miejsce wydzielanie gazów z detali przyrządu to możliwe jest ich oddziaływanie z tlenkami metali ziem alkalicznych i zatrucie katody. Ta sytuacja wymaga możliwie bardziej pełnego odgazowywania wszystkich elementów armatury i osłony przyrządu przed odgazowaniem katody.

Najlepiej przeprowadzać całkowity proces odgazowania katody przy temperaturze 800–1000 K i próżni  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  Tr i kończyć go wygrzewaniem katody w temperaturze 1100 K. ( $\approx 830^\circ\text{C}$ ). Wówczas proces odgazowywania zachodzi płynnie bez zniszczenia pokrycia i wyrzucania z niej pojedynczych cząstek, a w następstwie i bez znacznych strat aktywnego czynnika [51]. Dopuszcza się i bardziej ostre reżimy odgazowywania przy temperaturze 1100 K – 1200 K, lecz przy tym czas winien być ściśle reglamentowany.

Należy zauważyć, że pokrycie węglanowe i substancje wiążące stosowane dla mocowania na korpusie katody, wydzielają w czasie rozkładu dużo gazów, w tej liczbie i takich, które mogą utlenić powierzchnię detali przyrządów ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  itd.) [44] i następnie utrudniać ich odgazowywanie i prowadzić do zatrucia katody w czasie pracy. Dla zmniejszenia szkodliwego wpływu gazów, wydzielających się przy rozkładzie wiążącego lepiku, lepiej stosować zamiast nitrokleju spirytus poliwinylowy lub poli-n-butametakrylan. Ostatni jest szczególnie wygodny, ponieważ rozkłada się przy temperaturze  $200 \div 500^\circ\text{C}$  z wydzieleniem monomeru i nie daje węglowej pozostałości w pokryciu [44].

W tym celu można przeprowadzać rozgrzewanie katod po ich pokryciu w piecach muflowych przy  $200 \div 250^\circ\text{C}$  w czasie  $5 \div 15$  min, przy tym nitrokleje w pełni rozkładają się a węglowa resztką spala się. Tworzącą się podczas wygrzewania warstwę tlenku niklu redukuje się w wodorze przy  $500 \div 550^\circ\text{C}$  w czasie  $15 \div 30$  min. Katody przygotowane w taki sposób nie dają w czasie wygrzewania nalotów na detale przyrządu. [45].

Przedstawiony sposób wstępnego odgazowania katod, w którym w celu ochrony pokrycia w procesie przenoszenia na jej powierzchnię nanosi się warstwę spirytusu etylowego [46].

Dla zapobiegania utleniania się detali w czasie odgazowywania katody zaleca się również przeprowadzać rozkład węglanów bezpośrednio w lampie, przepuszczając przez nią strumień wodoru. Następnie przez pewien czas przepuszcza się azot i lampę odpompowuje się. Na powierzchni detali przyrządu nie stwierdzono nalotów, a charakterystyki emisyjne katod przygotowanych w ten sposób są lepsze, niż katod przygotowanych zwykłym sposobem. Zauważono jednak trochę mniejszy czas pracy katod obrabianych w wodorze, co objaśnia się redukcją pokrycia w czasie obróbki w wodorze przy wysokich temperaturach [47]. Oczywiście przy odpowiednim doborze zakresu temperaturowego rozkładu węglanów to założenie może być stosowane w technice rozkładu węglanów zaczynając od temperatury np. 1050 K zachodzi tworzenie twardych roztworów tlenków [49] a przy wyższych temperaturach rozpoczynają się niepożądane procesy - zwiększone rozmiary kryształów i parowanie tlenków [12, 49, 52]. Już w procesie rozkładu węglanów rozpoczyna się aktywowanie pokrycia, tak jak z tworzącej się warstwy tlenku baru przy podwyższonej temperaturze w próżni atomy tlenu wydzielają się w większej ilości, niż atomy baru, co prowadzi do tworzenia tlenków niestechiometrycznego składu z niedoborem tlenu (nadmiarem baru). Ten proces samoistnego

naruszenia stechiometrii tlenków metali ziem alkalicznych przy ich wygrzewaniu w próżni rozpatrzony jest w literaturze [54].

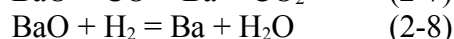
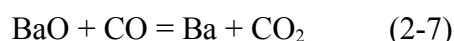
Na rys. 2-20 przedstawiono ciśnienie tlenu w równowadze z tlenkiem baru, znajdujące się w różnych stanach aktywności przy różnej temperaturze. Pierwsza wierzchnia krzywa (1) odnosi się do podwójnego tlenku baru-strontu przykładowego stechiometrycznego składu. Jeśli ciśnienie tlenu w układzie przewyższa oznaczone krzywą 1, to (Ba, Sr)O zawiera nadmiar tlenu, a jeśli jest ono poniżej pokazanej wartości, to pojawia się deficyt tlenu (nadmiar baru) i zachodzi aktywowanie katody. Zakresowany obszar ciśnień, w których zachodzi wydzielanie tlenu z tlenku baru i aktywowanie katody [55]. Przy ciśnieniu i temperaturze odpowiadających temu obszarowi w tlenku baru gromadzi się nadmiarowy bar w ilości  $10^{-4} \div 10^{-5}$  molowej części [54, 56].

W czasie wygrzewania nadmiar baru rośnie a ciśnienie tlenu nad tlenkiem baru spada i na koniec winno osiągnąć wielkości oznaczonej prostą (3). Te wartości są charakterystyczne dla takiego składu tlenku baru w próżni, kiedy nie bacząc na nieprzerwanie przebiegający proces parowania baru i wydzielania tlenu dalszy proces zmiany jego składu nie zachodzi. To uwarunkowane jest tym, że stosunek szybkości parowania atomów baru i tlenu z tlenku baru jest równy ich stosunkowi w fazie stałej [57]. Równowagowe ciśnienie tlenu przy tym jest bardzo małe ( $10^{-16} - 10^{-12}$  Tr) i odpowiednio mała szybkość jego wydzielania z tlenku baru. Na przykład przy 1000 K szybkość parowania tlenu jest równa  $10^{-18}$  g/cm<sup>2</sup> · s.

Dla tego, aby przeprowadzić aktywowanie katody w dostatecznie krótkim czasie, niezbędna jest szybkość odprowadzania tlenu rzędu  $10^{-6} - 10^{-9}$  g/cm<sup>2</sup> · s a to możliwe jest tylko przy bardzo wysokiej temperaturze (1500 ÷ 1700 K).

W ten sposób pełne aktywowanie katody tylko przez termiczną dysocjację tlenku baru praktycznie jest niemożliwe, ze względu na wymagane dla przeprowadzenia procesu albo znacznie dłuższego czasu lub nadmiernie wysokiej temperatury. Dlatego należy stosować inne metody, które pozwalają przyspieszyć wydzielanie tlenu z pokrycia katody, na przykład poprzez chemiczne reakcje tlenku baru z gazami wydzielającymi się z rdzenia katody i armatury przyrządu lub tworzącymi się w procesie rozkładu pokrycia katody.

Największą korzyść przedstawia reakcja redukcji tlenku baru tlenkiem węgla i wodorem:



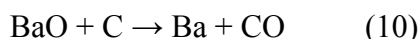
Tlenek węgla tworzy się w rezultacie reakcji między dwutlenkiem węgla i węglem:



otrzymanymi z rozkładu węglanów i lepików. Równowagę reakcji przy temperaturze katody i ciśnieniu dwutlenku węgla, które zazwyczaj mają miejsce przy rozkładzie węglanów, podniesiono w stronę tworzenia tlenku węgla (2-21).

Odczytanie reakcji (2-7) pokazuje, że zadowalające aktywowanie tlenku baru możliwe jest przy temperaturze 1000 – 1100 K i ciśnieniu tlenku węgla  $10^{-4} - 10^{-1}$  Tr [50]. Jakkolwiek tlenek węgla otrzymuje się jako ciągły produkt w rezultacie reakcji (2-9), to rzeczywiste aktywowanie zachodzi w wyniku redukcji tlenku baru węglem, pozostającym w pokryciu w wyniku rozkładu lepików. Podczas prowadzenia procesu odgazowywania pokrycia w odpowiednio wysokiej próżni ( $10^{-5} \div 10^{-6}$  Tr) aktywowanie pokrycia za pomocą węgla odgrywa mniejszą rolę w związku ze zmniejszeniem ciśnienia równowagowego tlenku węgla.

W każdym przypadku proces zdegradowania katody trzeba przeprowadzać tak, aby uzyskać pełny przebieg reakcji (2-9), inaczej przy pracy katody w odciętym przyrządzie będzie zachodzić reakcja:



zachodząca z wydzielaniem gazu i pogorszeniem próżni w lampie [50].

Rozwiązanie reakcji (2-8) redukcji tlenku baru wodorem pokazuje, że ciśnienie par zmienia się z temperaturą i ciśnieniem wodoru wg równania [50]:

$$\lg p_{Ba}[Tr] = -\frac{12300}{T} + 6,81 + \frac{1}{2} \lg p_{H_2}[am] \quad (2-11)$$

Na rys. 2-22 przedstawiono zależność ciśnienia par baru od temperatury, odczytaną z równania (2-11); z krzywych widać, że znaczna redukcja tlenku baru ma miejsce tylko przy temperaturze  $900 \div 1000^\circ\text{C}$  i ciśnieniu wodoru powyżej  $10 \div 8$  atm.

Wartość tego procesu przy zwykłych warunkach aktywowania katody w przyrządach elektropróżniowych nie jest wielka, lecz jest on wg znaczenia podstawowym dla katod tyratronów z wodorowym wypełnieniem.

Nie zważając na odpowiednio małą rolę procesu (2-8) w aktywowaniu katody, oczywiste jest, że obecność wodoru w czasie obróbki katody jest ważniejsza od jakiegokolwiek innego gazu.

Następnym i najważniejszym sposobem aktywowania jest chemiczna redukcja tlenku baru przez materiał korpusu i jego dodatki. Znaczenie tego sposobu jest szczególnie duże dla przyrządów, obróbkę których przeprowadza się w złej próżni. W tym przypadku chemiczna redukcja warstwy tlenków jest niezbędna nie tylko dla aktywowania katody lecz i dla kompensacji jego zatrucia gazami wydzielającymi się z elementów przyrządów. Ostatni proces zazwyczaj związany z dużą stratą aktywnego środka katody, a w następstwie, ze zmniejszeniem jej własności emisyjnych i skróceniem długowieczności. Dlatego przy przeprowadzaniu procesu aktywowania warstwy tlenkowej niezbędne jest zapewnienie niskiego ciśnienia gazów resztkowych, staranne wybranie materiału rdzenia, skład aktywnych dodatków do niego i temperaturowego reżimu aktywowania.

Termochemiczne rozważania (50) pokazują, że nikiel nie redukuje tlenków metali ziem alkalicznych. Dlatego, dla aktywowania katody, do niklu dodaje się magnez, wapń lub wolfram, charakteryzujący się dużą lotnością i łatwo aktywujący się przy odpowiedniej temperaturze. Wolfram jest mniej aktywny, jego szybkość dyfuzji w niklu jest znacznie niższa niż wapnia i magnezu lecz w pełni dostateczna dla aktywowania katody w dobrych warunkach próżniowych.

Na rys. 2-23 przedstawiono współczynniki dyfuzji wapnia, magnezu, krzemu i wolframu w niklu przy temperaturze aktywowania katody tlenkowej. Te dane pozwalają określić szybkość przechodzenia aktywatora na granicę rozkładu rdzeń-tlenkowa katoda. Wielkość strumienia aktywatora  $\omega$  przy niedużej jego utracie można wyliczyć z równania:

$$\omega = C_0 \left( \frac{D}{\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{g/cm}^2 \cdot \text{sek}] \quad (2-12)$$

gdzie:  $C_0$  – początkowa koncentracja aktywatora w niklu.

Aktywowana tlenkowa warstwa zawiera  $10^{-4} \cdot 10^{-5}$  mola pustych węzłów tlenu na mol tlenku baru w objętości pokrycia przy  $10^{-7} \div 10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup> powierzchni katody. Jeśli podstawić dla prostoty, że każdy atom aktywatora wiąże jeden atom tlenu, to czas niezbędny dla pełnego aktywowania pokrycia, także przy takich strumieniach aktywatora, jak  $10^{-8}$  do  $10^{-10}$  g/cm<sup>2</sup>·sek wynosi wszystkiego 10 do 100 sek. Takie strumienie aktywatora ze zwykłych materiałów rdzenia mogą być uzyskane już przy dostatecznie niskiej temperaturze. Na przykład w przypadku niklu z wapniem lub magnezem przy 1000 do 1100 K, a dla niklu z krzemem 1200 do 1300 K. Jednakże aktywowanie katody przeprowadza się przy wyższych temperaturach w strumieniach aktywatora; związane jest to z tą sytuacją, że katodę zwykle wygrzewa się w złej próżni ( $10^{-5}$  do  $10^{-6}$  Tr) i dlatego szybkość przechodzenia aktywatora do warstwy winna być wyższa, ponieważ rozchodzi się on nie tylko na wiązanie tlenu z tlenkowego pokrycia, lecz również na pochłanianie gazów z układu próżniowego i detali przyrządu. Taki reżim aktywowania jest bardzo niewygodny, ponieważ prowadzi do podwyższonego wydatku aktywatora i materiału pokrycia i skraca długowieczność lampy.

Ponieważ wolfram jest mało aktywny, wprowadza się go do niklu zazwyczaj w dużych ilościach. W tych warunkach na powierzchni rdzenia katody znajduje się stała ilość aktywatora i jego szybkość przechodzenia z głębokości rdzenia nie ogranicza szybkości reakcji aktywowania [62]. Temperatura, przy której szybkość wiązania tlenu przy reakcji pokrycia tlenkowego z wolframem równa  $10^{-9}$  do  $10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup>·sek zawiera się 1250 do 1300 K to jest ona trochę wyższa niż w przypadku katod na niklu z krzemem.

Ważnym sposobem aktywowania katody jest aktywowanie prądem. Ten proces, jednakże jest bardzo złożony i niedostatecznie poznany pod względem wpływu nań innych procesów takich jak działanie atmosfery otaczającej katodę, parowanie podstawowych komponentów katody itp.

Działanie pola elektrycznego na własności warstwy tlenkowej zazwyczaj rozpatrywane jest jako elektroliza tj. wydzielanie jej składników na stykach: tlenu na granicy warstwy z próżnią a baru na powierzchni rdzenia. Jednakże istnieją dane eksperymentalne zaprzeczające temu tłumaczeniu. Tak Bierdienkowskij [63] wykazał zmniejszenie ilości tworzącego się nadmiarowego baru w czasie aktywowania katody. Określane za pomocą spektrometru masowego [26, 64], wydzielanie tlenu z katody tlenkowej przy jej aktywowaniu także maleje z czasem. W ten sposób proces elektrolitycznego rozkładu tlenków zależny od czasu i udział składowej jonowej prądu zmienia się. Oprócz tego, pokazano, że źródłem tlenu przy reaktywacji katody po jej zatruciu są wewnętrzne warstwy pokrycia, a nie jej powierzchnia [26].

Te dane pokazują, że działanie prądu na własności katody nie wydają się yć elektrolizą w zwykłym znaczeniu tego terminu a przedstawiają sobą bardziej złożony proces oddziaływania wzajemnego przepływającego prądu z warstwą tlenków.

Jakościowo pokazano, że w procesach aktywowania tlenków metali ziem alkalicznych w próżni istnieją dwa stadia:

- 1) Nieodwracalne zmiany własności wzorca, kiedy w rezultacie wygrzewania i przepływu prądu przez nagrany wzorec w pierwszej godzinie po odgazowaniu ustalają się przewodzące wartości termo-elektryczne  $g$  i przewodność.
- 2) Odwracalne aktywowanie – uzyskanie wyższej przewodności, ochraniającej swoją wartość tylko w czasie przepuszczania prądu. Po wyłączeniu prądu i następującego przegrzewania wzorec powoli obraca się w stan wynikający z pierwszego stadium [57].

Dla pierwszego stadium, charakterystycznym jest pierwszy eksperyment. Po odgazowaniu próbkę tlenku baru wygrzewa się w czasie 100 godzin przy 940 K do uzyskania nie zmieniającego się w czasie ciśnienia  $6 \cdot 10^{-8}$  Tr, po czym rozpoczyna się aktywowanie prądem. Przy tym próżnia pogarsza się prawie o rząd, choć gęstość prądu wynosiła zaledwie  $1 \text{ mA/cm}^2$  i dopełniającego dogrzewania warstwy ciepłem Joule'a nie obserwowano. Przy kolejnych powtórzeniach cykli – wyłączenia prądu, wygrzewania, włączenia prądu, ustalono, że z każdym następnym włączeniem prądu ilość wydzielającego się gazu zmniejsza się. Źródłem tego wydzielania gazów była badana próbka.

Należy pokazać, że analogiczny wpływ zauważa się i w drugim stadium procesu przy przejściu od składu charakteryzującego się mniejszą wartością prądu, do stanu odpowiadającego większej jego wartości. W jednym z eksperymentów z tlenkiem baru zapisywano zmiany napięcia na próbce w czasie przepuszczania prądu, wartość którego podtrzymywano na stałym poziomie. Po tym, jak zmiana napięcia w czasie staje się mała, prąd zwiększa się. Przy tym stwierdzono wydzielanie gazu w lampie. Rezultaty takiego eksperymentu przedstawiono na rys. 2-24

Na szybkość osiągnięcia stałego stanu, odpowiadającego danemu prądowi znaczący wpływ wywiera temperatura. Im jest ona wyższa tym szybciej osiąga się stacjonarny stan przy przepływie prądu. Po wyłączeniu prądu próbka powraca do pierwotnego stanu również tym szybciej im wyższa jest temperatura.

W ten sposób, szybkość procesu aktywowania jest tym większa im wyższa jest temperatura i wartość przepływającego prądu. Jednakże ze wzrostem temperatury wpływ prądu na zmiany własności tlenków metali ziem alkalicznych zmniejsza się (rys. 2-25). Ta zależność pozwala prowadzić proces aktywowania przy możliwie najniższej temperaturze z możliwie dużą gęstością prądu. Jednakże przy wyborze konkretnego reżimu aktywowania niezbędne jest zauważyć, że ze wzrostem prądu rosną obciążenia elektrod i wydzielanie z nich gazów. W następstwie tego może nie tylko aktywowanie katody, prąd aktywowania, lecz obciążenie elektrod i czas procesu winny być optymalne. Metodyka wyboru reżimu aktywowania rozpatrzono niżej.

Przy wysokiej temperaturze rozpoczyna się zauważalne parowanie czynnika aktywnego pokrycia katody materiału rdzenia i dodatków do niego. Na rys. 2-26 przedstawiono zależność szybkości parowania różnych tlenków metali ziem alkalicznych od temperatury [65]. Dane te pokazują, że przy temperaturze 1300 K szybkość parowania tlenku baru np. 3 do 3,5 rzędu wyższa niż szybkość parowania strontu i 4 do 4,5 rzędu wyższa od szybkości parowania tlenku wapnia. Ta sytuacja prowadzi do tego, że z dwóch i trzech tlenków metali ziem alkalicznych praktycznie wyparowuje tylko tlenek baru.

Na rys. 2-27 przedstawiono zależność ilości tlenków strontu i baru wyparowujących podwójnego tlenku (Ba, Sr)O od czasu przy temperaturze 1310K. Eksperymentalne punkty dla strontu rozłożone są blisko horyzontalnej prostej, przy tym średnia wartość równa  $0,92 \pm 0,25\%$ , i spada z ilością tlenku parującego w czasie aktywowania. Oznacza to, że szybkość parowania tlenku strontu przy 1310 K jest zupełnie mała. Ogólna ilość odparowującego tlenku baru zwiększa się z czasem a szybkość jego parowania zmniejsza się [66]. Może to być związane z dopełniającym przeciwieństwem, które przedstawia dla parowania tlenku baru tworzącą się na powierzchni pokrycia warstwę prawie czystego tlenku strontu. [67].

Parowanie tlenku baru głównie zachodzi z powierzchni warstwy o grubości znacznie mniejszej niż grubość pokrycia, dlatego parowanie jest nieznaczne względem wagi całej ilości pokrycia tlenku baru i może prowadzić do istotnej zmiany składu, a w następstwie i własności katody w ogóle.

Zmniejszenie emisji katody tlenkowej rozpoczyna się po odparowaniu zaledwie 1,5 do 2,5% tlenku baru [68]. Przy wyborze temperatury w czasie aktywowania katody niezbędnym jest przewidzenie tej zależności.

Na rys. 2-28 przedstawiono krzywe zależności czasu wygrzewania w czasie którego odparowuje się 0,1 i 1% pokrycia katody, od temperatury (odpowiednio krzywe 1 i 2), odczytywane wg danych rys. 2-26, i zależności między temperaturą i czasem (krzywa 3), które są względne dla uzyskania maksymalnej aktywności katody pod względem materiału rdzenia w którym stosowany był nikiel i zawierający 0,078% Mg i 0,02% Si [69]. Porównanie danych pracy [69] z krzywymi z rys. 2-28 pokazuje, że rzeczywiście maksymalna strata aktywnej substancji, przy której rozpoczyna się pogarszanie własności katody, nie przewyższa pojedynczych procentów.

Szybkość parowania aktywnej substancji katody jest znacznie wyższa w tym przypadku, jeśli w miejsce czystego niklu jako rdzeń stosuje się nikiel z aktywnymi dodatkami: wapniem, magnezem i wolframem. Ocena ilości substancji wyparowującej z pokrycia katody, w tym przypadku możliwa z pomocą równania 2-12, jeśli założyć, że cały wchodzący w warstwę aktywny dodatek wydatkowany jest na jego redukcję z następującym po tym wyparowywaniem baru.

Bardziej dokładne dane można uzyskać przy eksperymentalnych badaniach parowania tlenków metali ziem alkalicznych z różnych materiałów rdzenia. W jednej z prac badana była redukcja tlenku krzemem, magnezem wapniem i wolframem. Ilość odparowanego strontu była określana metodą radioaktywnych indykatorów ze stosowaniem izotopu Sr-89. Wstępnie rdzenie były odgazowywane w próżni (ciśnienie  $10^{-5}$  Tr, temperatura 1200K, czas wygrzewania 20 min) i pokrywane suspensją węglanu strontu w szczawianie dwuetylowym (bez nitrokleju). Po montażu i odpompowaniu próbki były odgazowywane i wygrzewane przy temperaturze 1270 i 1330 K w określonym czasie [58].

Uzyskane dane przedstawiono na rys. 2-29 i 2-30, z których widać, że szybkość parowania strontu dowolnie szybko zmniejsza się w czasie, przy tym, nie tylko w przypadku rdzeni z dodatkami redukującymi, lecz i z rdzeniami z czystego niklu. W ostatnim przypadku zachodzi to prawdopodobnie w następstwie głównej redukcji tlenku strontu wodorem, który nie był w pełni wydalony w czasie odgazowywania rdzenia w próżni.

Ponieważ szybkość parowania strontu z tlenku strontu na rdzeniach z aktywnych materiałów jest kilka razy wyższa niż na pasywnych materiałach, to dla osiągnięcia jednakowego stanu katody na aktywnych rdzeniach niezbędne jest wygrzewanie w znacznie wyższej temperaturze.

Dla wyboru temperatury i czasu aktywowania katody wygodnie jest posługiwać się metodami opisanymi w pracy [69]. Według tej metody katody podtrzymuje się przy stałej temperaturze i rejestruje się zmianę w czasie prądu emisji lub innej wielkości, charakteryzującej aktywność katody.

Na rys. 2-31 przedstawiono taką zależność, skonstruowaną na podstawie danych [69]. Krzywe pokazują, że im wyższa jest temperatura wygrzewania, tym szybciej aktywuje się katoda lecz jej maksymalna aktywność przy tym trochę się zmniejsza. Krzywe pomagają wybrać optymalną temperaturę i czas aktywowania katody. Przy tym niezbędne jest zauważyć, że aktywność katody na pierwszym etapie aktywowania winna być dostateczna tylko dla przejścia do drugiego etapu - aktywowania przez pobieranie prądu. Dla tej zwykle dostatecznie wygrzanej katody na aktywnym materiale rdzenia (НИКА, НМ), w czasie pojedynczych minut w temperaturze 1200 do 1230 K, a na pasywnym (НИВО, НЭ, НКВ) - przy 1230 do 1270 K.

Wybór reżimu aktywowania prądem prowadzi się w następujący sposób. Po temperaturowym aktywowaniu katody wytrzymuje się pewien czas przy niższej temperaturze (zazwyczaj 1100 do 1150K) ze stałym lecz różnym dla każdej lampy (lub partii lamp)

pobieraniem prądu. Rejestruje się pomiar jakiegokolwiek parametru lampy, charakteryzującego aktywność katody i na podstawowych uzyskanych krzywych wybiera się optymalny reżim. Aktywowanie zazwyczaj kończy się stabilizacją katody w roboczym reżimie lampy.

Na zakończenie tego paragrafu jeszcze raz przytoczymy podstawowe zasady, które zaleca się przestrzegać przy wyborze warunków aktywowania katod tlenkowych w lampach elektronowych.

1. Aktywowanie katody winno być przeprowadzane w wysokiej próżni. Im próżnia wyższa we wszystkich stadiach obróbki katody, im przy niższej temperaturze można prowadzić proces, tym większa jest długowieczność katody. Temperatura odgazowywania i aktywowania katod na aktywnych materiałach rdzenia (НИКА, НМ) winna nie przekraczać 1230 K, a na pasywnych 1270 K.
2. Temperatura katody w czasie aktywowania prądem nie powinna przekraczać 1150K. Gęstość prądu wybiera się w zależności od typu przyrządu. Jak należy wynosi ona 100 do 200 mA/cm<sup>2</sup>. Taki reżim aktywowania zapewnia wysoką aktywność katody i zachowanie dostatecznego zapasu środka aktywnego dla długiej pracy katody. Bardziej surowe reżimy zapewniają szybsze aktywowanie katody lecz rzeczywiście skracają jej długowieczność.