



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109037007 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

(21) 申请号 201810710970.9

审查员 赵芳

(22) 申请日 2018.07.03

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109037007 A

(43) 申请公布日 2018.12.18

(73) 专利权人 九江学院  
地址 332000 江西省九江市前进东路551号

(72) 发明人 漆世锴

(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有限公司 36115

代理人 谢德珍

(51) Int. Cl.  
H01J 9/02 (2006.01)  
H01J 23/04 (2006.01)  
C23C 24/08 (2006.01)

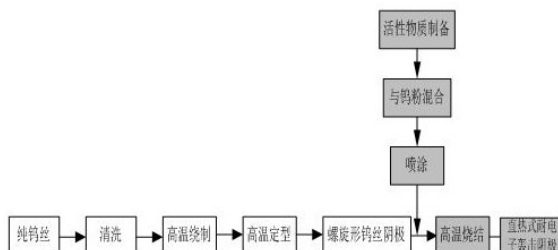
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法

(57) 摘要

一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其方法包括:将金属钨粉和 $Y_2O_3-Gd_2O_3-HfO_2/ZrO_2$  (Y-Gd-Hf/Zr-O) 活性物质粉末混合,得到均匀混合的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末;将所述含活性物质粉末与(1.5~3) wt%硝棉溶液均匀混合,将混合溶液施加于钨丝阴极基底表面,烘烤;将表面施加了含活性物质粉末后的钨丝放入高温氢气炉中,在 $1500 \pm 50^\circ C$ 下保温3~10分钟,制备得到直热式耐电子轰击阴极。本发明的直热式耐电子轰击阴极具有较好的耐电子轰击能力,且该阴极能够提高磁控管用纯钨丝阴极的发射电流密度,降低纯钨丝阴极的工作温度及表面蒸发率,从而延长阴极及磁控管的寿命。



1. 一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a、将 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 按重量百分比(45~50)wt%:(5~10)wt%:(45~50)wt%球磨混合制得 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 和 $HfO_2/ZrO_2$ 的混合粉末,并压制成块状;

b、将步骤a获得的块状物放入马弗炉中,于 $1450 \pm 50^\circ C$ 烧结1~4小时,合成Y-Gd-Hf/Zr-O难熔氧化物活性物质;

c、将步骤b获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物块状物研磨不低于3小时;

d、将步骤c获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物与金属钨粉混合后倒入玛瑙钵中研磨充分,其中金属钨粉的纯度为99.9%,平均粒径为1~3 $\mu m$ ,其中Y-Gd-Hf/Zr-O难熔氧化物和金属钨粉是按照重量百分数为(10~50)wt%:(50~90)wt%混合的,最后得到均匀混合的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末;

e、将步骤d获得的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与(1.5~3)wt%硝棉溶液均匀混合,将混合溶液施加于钨丝阴极基底表面,置于红外灯下烘烤;

f、将表面施加了含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末后的钨丝放入高温氢气炉中,在 $1500 \pm 50^\circ C$ 下保温3~10分钟,即制备得到直热式耐电子轰击阴极。

2. 根据权利要求1所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,所述步骤a中的 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 三种氧化物混合后倒入带球的玛瑙罐中,在玛瑙罐中倒入2/3左右体积的分析纯无水乙醇或去离子水,在球磨机上球磨混合24 h以上,直至混合均匀;所述 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 三种氧化物的纯度为99.9%,平均粒径为1~10 $\mu m$ 。

3. 根据权利要求2所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,经过球磨混合所获得的Y-Gd-Hf/Zr-O悬浊液置于红外灯下,烘干获得混合好的粉末,并将粉末放入模具中,在油压机上以 $\geq 40 \text{ kgf/cm}^2$ 压力下压制成直径为5~10 mm,高为1~3 mm的饼块。

4. 根据权利要求1所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,所述步骤b中的烧结气氛为 $CO_2$ 气氛或者空气气氛。

5. 根据权利要求1所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,所述步骤b中马弗炉烧结过程为:先升温,耗时1~6小时从常温线性升至 $1450 \pm 50^\circ C$ ,在保温1~4小时后降温,降温时,从 $1450 \pm 50^\circ C$ 耗时24~48小时线性降至常温。

6. 根据权利要求1所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,所述步骤c中的研磨,是在玛瑙钵中进行的,研磨时间不低于3小时。

7. 根据权利要求1所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,所述步骤e中含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与(1.5~3)wt%硝棉溶液是按重量比为1:(2~4)混合的,混合时间0.5~2小时;所述步骤e中的烘烤是在红外灯下进行的,烘烤时间 $\geq 1$ 小时。

8. 根据权利要求1所述的一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,其特征在于,所述步骤f中的烧结过程为:先升温,耗时0.5~2小时从常温线性升至 $1500 \pm 50^\circ C$ ,在保温3~10分钟后降温,降温时,从 $1500 \pm 50^\circ C$ 耗时0.5~3小时线性降至常温,所述步骤f中钨丝表面烧结的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质层的厚度为50~300 $\mu m$ 之间。

## 一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前磁控管正朝着高输出功率的方向发展,普通的钽钨阴极、氧化物阴极等因其不耐电子、离子轰击,不耐阳极高压,易于发生打火等缺点几乎不能在中大功率磁控管中应用。因此,在高阳极电压的中大功率连续波磁控管中,发射本领较弱的直热式纯钨(W)丝阴极获得广泛应用。和普通氧化物阴极和钽钨阴极相比,纯W丝阴极具有发射稳定性高,耐电子、离子轰击能力强,抗中毒性强等优点。但是,在正常输出功率情况下,中大功率连续波磁控管的阴极一般工作在2450K温度以上,过高的阴极工作温度将会导致阴极表面蒸发过快,当阴极的直径低于起始直径的90%时,该磁控管的阴极寿命即宣告结束。因此在中大功率连续波磁控管中纯W丝阴极寿命的终结是导致磁控管寿命结束的主要原因之一。

### 发明内容

[0003] 本发明其目的就在于提供一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,解决了在中大功率连续波磁控管中纯W丝阴极寿命的终结是导致磁控管寿命结束的问题,具有以提高纯W丝阴极的发射电流密度,降低阴极的工作温度,延长阴极使用寿命的特点。

[0004] 为实现上述目的而采取的技术方案是,一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,包括步骤:

[0005] a、将 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 按重量百分比45~50wt%:5~10wt%:45~50wt%球磨混合制得 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 和 $HfO_2/ZrO_2$ 的混合粉末,并压制成块状;

[0006] b、将步骤a获得的块状物放入马弗炉中,于 $1450 \pm 50^\circ C$ 烧结1~4小时,合成Y-Gd-Hf/Zr-O难熔氧化物活性物质;

[0007] c、将步骤b获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物块状物研磨不低于3小时;

[0008] d、将步骤c获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物活性物质与金属钨粉混合后倒入玛瑙钵中研磨充分,得到均匀混合的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末;

[0009] e、将步骤d获得的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与1.5~3wt%硝棉溶液均匀混合,将混合溶液施加于钨丝阴极基底表面,置于红外灯下烘烤;

[0010] f、将表面施加了含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末后的钨丝放入高温氢气炉中,在 $1500 \pm 50^\circ C$ 下保温3~10分钟,即制备得到直热式耐电子轰击阴极。

[0011] 有益效果

[0012] 与现有技术相比本发明具有以下优点。

[0013] 本发明的优点是,通过大量实验证明,稀土氧化物 $Y_2O_3$ 是一种具有较大热发射能力的活性物质, $HfO_2/ZrO_2$ 具有较高的熔点,能够降低活性物质的蒸发,延长阴极的使用寿命;本发明制得的直热式耐电子轰击阴极不仅保留了纯W阴极具有发射稳定性好,抗中毒性能强等优点,而且还具有较大的热发射电流密度和耐电子轰击能力,所以,本发明制得的直热

式耐电子轰击阴极具有较好的耐电子轰击能力,能够提高大功率连续波磁控管用纯W丝阴极的发射电流密度,降低纯W丝阴极的工作温度,降低阴极表面蒸发率,从而延长阴极的使用寿命。

### 附图说明

- [0014] 下面结合以下附图对本发明做进一步说明。  
[0015] 图1为本发明的直热式耐电子轰击阴极的制备流程图;  
[0016] 图2为本发明的直热式耐电子轰击阴极的结构示意图;  
[0017] 图3为本发明的直热式耐电子轰击阴极直流伏安特性曲线示意图;  
[0018] 图4为本发明的直热式耐电子轰击阴极耐电子轰击性能测试曲线;  
[0019] 图5为本发明的直热式耐电子轰击阴极的寿命曲线示意图。

### 具体实施方式

- [0020] 一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,如图1-5所示,包括步骤:  
[0021] a、将 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 按重量百分比45~50wt%:5~10wt%:45~50wt%球磨混合制得 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 和 $HfO_2/ZrO_2$ 的混合粉末,并压制成块状;  
[0022] b、将步骤a获得的块状物放入马弗炉中,于 $1450 \pm 50^\circ C$ 烧结1~4小时,合成Y-Gd-Hf/Zr-O难熔氧化物活性物质;  
[0023] c、将步骤b获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物块状物研磨不低于3小时;  
[0024] d、将步骤c获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物活性物质与金属钨粉混合后倒入玛瑙钵中研磨充分,得到均匀混合的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末;  
[0025] e、将步骤d获得的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与1.5~3wt%硝棉溶液均匀混合,将混合溶液施加于钨丝阴极基底表面,置于红外灯下烘烤;  
[0026] f、将表面施加了含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末后的钨丝放入高温氢气炉中,在 $1500 \pm 50^\circ C$ 下保温3~10分钟,即制备得到直热式耐电子轰击阴极。  
[0027] 所述步骤a中的 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 三种氧化物混合后倒入带球的玛瑙罐中,在玛瑙罐中倒入2/3左右体积的分析纯无水乙醇或去离子水,在球磨机上球磨混合24 h以上,直至混合均匀;所述 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $HfO_2/ZrO_2$ 三种氧化物的纯度均为99.9%,平均粒径为1~10 $\mu m$ 。  
[0028] 所述步骤a中所获得的Y-Gd-Hf/Zr-O悬浊液置于红外灯下,烘干获得混合好的粉末,并将粉末放入模具中,在油压机上以 $\geq 40 \text{ kgf/cm}^2$ 压力下压制成直径为5~10 mm,高为1~3 mm的饼块。  
[0029] 所述步骤b中的烧结气氛为 $CO_2$ 气氛或者空气气氛。  
[0030] 所述步骤b中马弗炉烧结过程为:先升温,耗时1~6小时从常温线性升至 $1450 \pm 50^\circ C$ ,在保温1~4小时后降温,降温时,从 $1450 \pm 50^\circ C$ 耗时24~48小时线性降至常温。  
[0031] 所述步骤c中的研磨是在玛瑙钵中进行的,研磨时间不低于3小时。  
[0032] 所述步骤d中的金属钨粉是纯度为99.9%,平均粒径为1~3 $\mu m$ ;所述步骤d中Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质和W粉是按照重量百分数为10~50wt%:50~90wt%混合的。  
[0033] 所述步骤e中含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与1.5~3wt%硝棉溶液是按重量比为

1:2~4混合的,混合时间0.5~2小时;所述步骤e中的烘烤是在红外灯下进行,烘烤时间 $\geq 1$ 小时。

[0034] 所述步骤f中烧结过程为:先升温,耗时0.5~2小时从常温线性升至 $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ ,在保温3~10分钟后降温,降温时,从 $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ 耗时0.5~3小时线性降至常温;所述步骤f中钨丝表面烧结的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质层的厚度为50~300 $\mu\text{m}$ 之间。

[0035] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。

[0036] 本发明公开了一种直热式耐电子轰击阴极,该阴极采用纯金属W丝作为基底,在基底表面喷涂一层Y-Gd-Hf/Zr-O与金属钨粉的混合粉末,然后在红外灯下烘干后放入高温氢气炉中烧结即制备得到;该直热式耐电子轰击阴极可以用于中大功率连续波磁控管,目前在寿命台上的寿命已经超过3000小时。

[0037] 本发明还公开了一种直热式耐电子轰击阴极的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0038] a、将 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 按重量百分比(45~50)wt%:(5~10)wt%:(45~50)wt%球磨混合制得 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 的混合粉末,并压制成块状;

[0039] b、将步骤a获得的块状物放入马弗炉中,于 $1450 \pm 50^\circ\text{C}$ 烧结1~4小时,合成Y-Gd-Hf/Zr-O难熔氧化物活性物质;

[0040] c、将步骤b获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物块状物研磨不低于3小时;

[0041] d、将步骤c获得的Y-Gd-Hf/Zr-O的难熔氧化物活性物质与金属钨粉混合后倒入玛瑙钵中研磨充分,得到均匀混合的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末;

[0042] e、将步骤d获得的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与(1.5~3)wt%硝棉溶液均匀混合,将混合溶液施加于钨丝阴极基底表面,置于红外灯下烘烤;

[0043] f、将表面施加了含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末后的钨丝放入高温氢气炉中,在 $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ 下保温3~10分钟,即制备得到直热式耐电子轰击阴极。

[0044] 其中,a步骤中的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 三种氧化物的纯度均为99.9%,平均粒径为1~10 $\mu\text{m}$ 。

[0045] 其中,a步骤中的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 混合后倒入带球的玛瑙罐中,在玛瑙罐中倒入2/3左右体积的分析纯无水乙醇或去离子水,在球磨机上球磨混合24 h以上,直至混合均匀。

[0046] 其中,a步骤中所获得的Y-Gd-Hf/Zr-O悬浊液置于红外灯下,烘干获得混合好的粉末,并将粉末放入模具中,在油压机上以 $\geq 40 \text{ kgf/cm}^2$ 压力下压制成直径为5~10 mm,高为1~3 mm的饼块。

[0047] 其中,b步骤中的烧结气氛为 $\text{CO}_2$ 气氛或者空气气氛。

[0048] 其中,b步骤中马弗炉烧结过程为:先升温,耗时1~6小时从常温线性升至 $1450 \pm 50^\circ\text{C}$ ,在保温1~4小时后降温,降温时,从 $1450 \pm 50^\circ\text{C}$ 耗时24~48小时线性降至常温。

[0049] 其中,c步骤中的研磨,是在玛瑙钵中进行的,研磨时间不低于3小时。

[0050] 其中,d步骤中的金属钨粉是纯度为99.9%,平均粒径为1~3 $\mu\text{m}$ 。

[0051] 其中,d步骤中Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质和W粉是按照重量百分数为(10~50)wt%:(50~90)wt%混合的。

[0052] 其中,e步骤中含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质粉末与(1.5~3) wt%硝棉溶液是按重量比为1:(2~4)混合的,混合时间0.5~2小时。

[0053] 其中,e步骤中的烘烤是在红外灯下进行,烘烤时间 $\geq 1$ 小时。

[0054] 其中,f步骤中烧结过程为:先升温,耗时0.5~2小时从常温线性升至 $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ ,在保温3~10分钟后降温,降温时,从 $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ 耗时0.5~3小时线性降至常温。

[0055] 其中,f步骤中钨丝表面烧结的含Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质层的厚度为50~300 $\mu\text{m}$ 之间。

[0056] 作为一个优选实施例,本发明的直热式耐电子轰击阴极的制备方法包括以下步骤:选取纯度为99.9 wt%平均粒度为2~10  $\mu\text{m}$ 的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 按重量百分比为45~50wt%:5~10wt%:45~50wt%混合后放入带球的玛瑙罐中。在玛瑙罐中倒入2/3左右体积的分析纯无水乙醇或去离子水,在球磨机上球磨混合24 h以上,混合均匀。将上述悬浊液倒入称量瓶中置于红外灯下,烘干获得混合好的粉末,并将粉末放入模具中,在油压机上以 $\geq 40 \text{ kgf/cm}^2$ 压力下压制直径为5~10 mm,高为1~3 mm的饼状形;将饼块放入高温马佛炉中,在空气或者 $\text{CO}_2$ 气氛中进行烧结,烧结温度为 $1450 \pm 50^\circ\text{C}$ ,保温时间1~4 h。然后,将烧结好的饼块放入玛瑙钵中进行研磨不低于3小时以上,直至研磨到合适颗粒大小为止,获得Y-Gd-Hf/Zr-O活性物质。之后将该Y-Gd-Hf/Zr-O按一定重量比掺杂金属W粉,并与质量分数为(1.5~3) wt%的硝棉溶液在玛瑙钵中研磨混合直至均匀后,利用喷枪将溶液均匀喷涂在纯W丝阴极表面,然后将完成喷涂的纯W丝阴极放置于红外灯下烘烤,直至硝棉溶液完全蒸发,最后放入高温氢炉中在 $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ 下烧结3~10 mins完成该直热式阴极的制备。如图2所示为该直热式耐电子轰击阴极结构示意图。

[0057] 对制备得到的本发明的直热式耐电子轰击阴极性能进行检测。将直热式耐电子轰击阴极丝装入圆筒形阳极真空二极管中。将真空二极管系统在 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 保温0.5~2.0小时去气后,再用40~70mA高频电流去气5~20分钟,60~130mA高频电流去气5~10分钟,此时系统真空度已经优于 $10^{-5}\text{Pa}$ 。此后再经过阴极高温去气、激活以及老练24小时之后进行热发射特性,耐电子轰击性能以及寿命特性测试,测试中采用光学高温计对阴极温度进行测量。测试结果如图3、4、5所示。

[0058] 图3所示为直热式耐电子轰击阴极的直流伏安特性曲线示意图。由图4可知,这种直热式耐电子轰击阴极在工作温度为 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1600^\circ\text{C}$ 、 $1700^\circ\text{C}$ 、 $1800^\circ\text{C}$ 时的直流偏离点发射电流密度分别为 $1.0\text{A/cm}^2$ 、 $1.8 \text{ A/cm}^2$ 、 $2.5\text{A/cm}^2$ 、 $2.9 \text{ A/cm}^2$ ,远大于相同工作温度条件下的纯钨阴极热发射电流密度。充分说明这种直热式耐电子轰击阴极具有强大的热发射能力。

[0059] 图4所示为直热式耐电子轰击阴极的耐电子轰击性能测试曲线,由图5可知,经过一定功率的电子连续轰击200 小时之后,该阴极的热发射从 $1.5 \text{ A/cm}^2$ 下降至 $1.4 \text{ A/cm}^2$ ,下降幅度仅为 $0.1\text{A/cm}^2$ ,且此时的热发射基本趋于平稳。这说明本文发明直热式耐电子轰击阴极具有较好的耐电子轰击性能。

[0060] 图5所示为直热式耐电子轰击阴极在亮度温度为 $1600^\circ\text{C}$ ,初始发射电流密度为 $1.5\text{A/cm}^2$ 时的寿命曲线。由图5可知,该阴极的寿命已经超过3000小时,且寿命仍在继续中。此外,在寿命实验过程中,没有监测到该阴极表面有明显的蒸散,说明本文发明的直热式耐电子轰击阴极具有较好的耐高温特性。

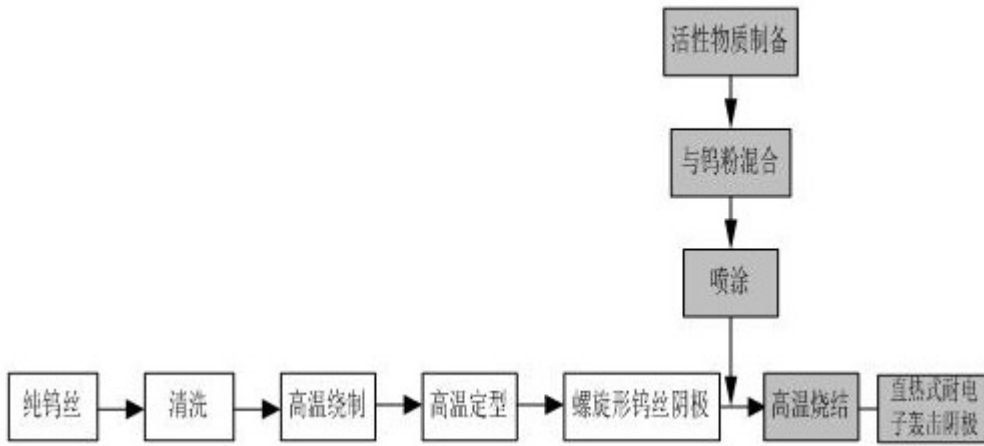


图1

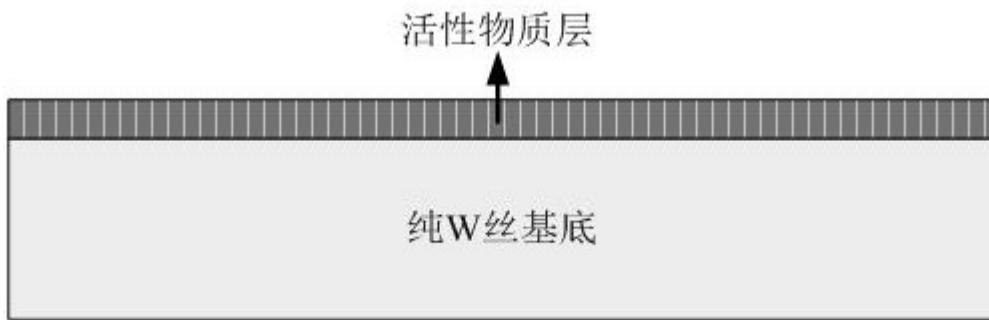


图2

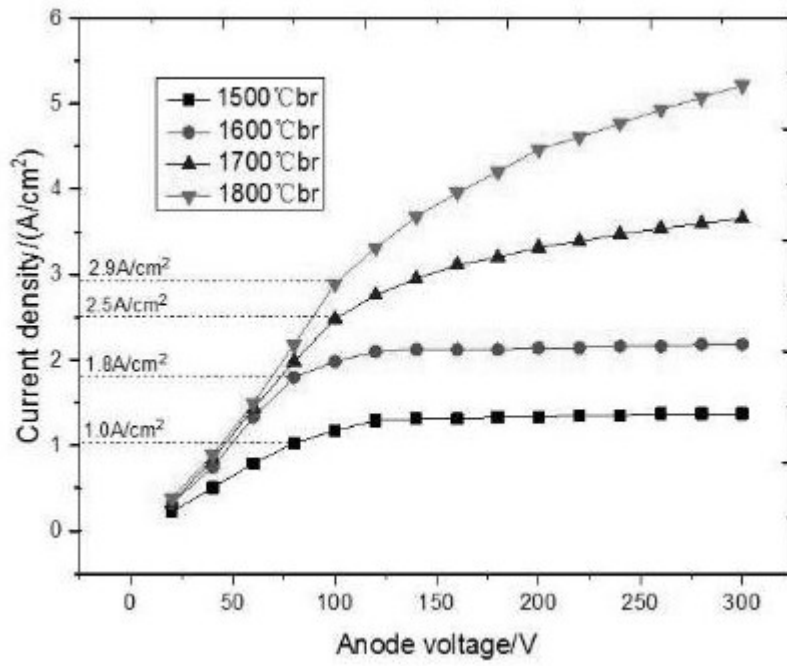


图3

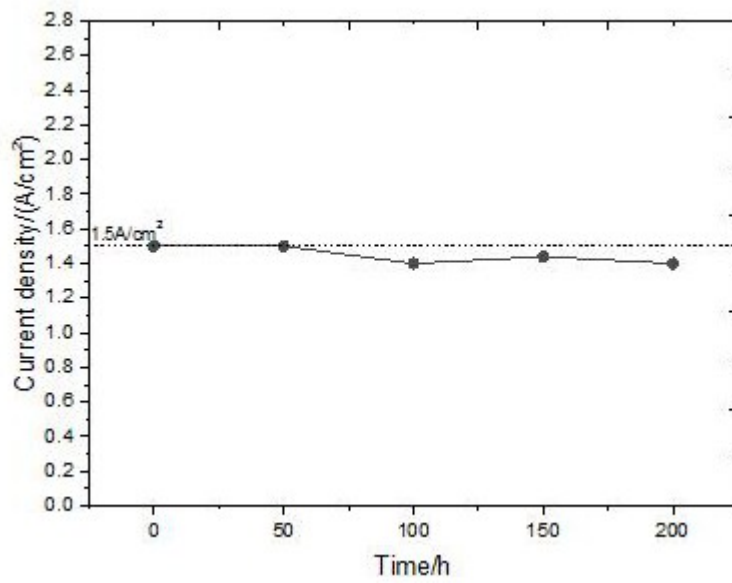


图4



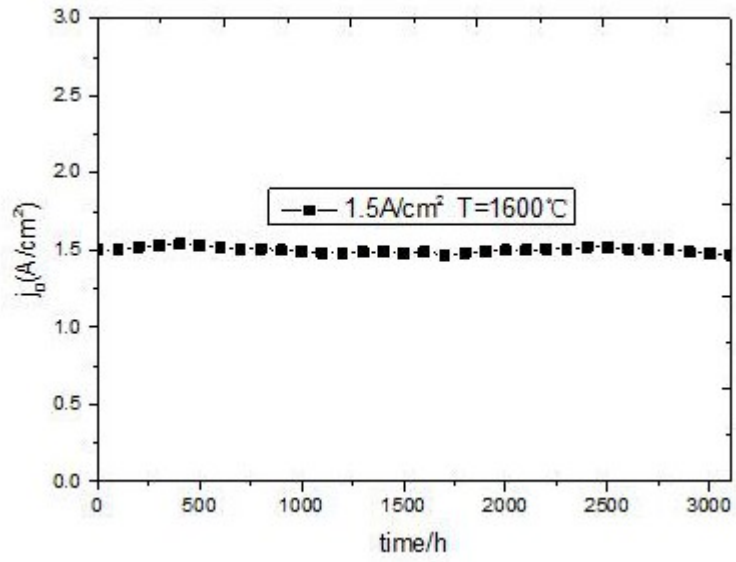


图5