

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ НА СТРУКТУРУ ВЫСОКОЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ХОЛОДНЫХ КАТОДОВ

А.М. Минаев, Л.Н. Тялина, А.П. Королев,
В.А. Пручкин, Д.М. Мордасов, И.С. Филатов

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р хим. наук, профессор В.М. Поликарпов

Ключевые слова и фразы: атомно-силовая микроскопия; высокочистый алюминий; микроструктура; оксид алюминия; пластическая деформация; рост зерен; холодный катод; электронная эмиссия.

Аннотация: Рассмотрены вопросы формирования структуры катода после различных степеней холодной пластической деформации, температурно-временных режимов нагрева и термического окисления. Проведена оценка влияния технологических операций на качество структур алюминия и его оксида.

В процессе высадки холодных эмиссионных катодов высокочистый алюминий А5N подвергается высокой степени пластической деформации ($\approx 90\%$ в направлении приложения усилия) с последующим технологическим нагревом.

Представляет интерес изучить кинетику релаксационных процессов в деформированном А5N при комнатной температуре и при нагреве. Это позволит понять причины аномальной крупнозернистости металла, которая наблюдается в эталонных деталях, взятых у других производителей этой продукции, и определиться с режимом подготовки металла к штамповке и последующему оксидированию.

В исходном состоянии твердость по Бринеллю А5N составляла $(15,7 \pm 0,6)$ кг/мм². После отжига в муфельной печи при 500 °С в течение 1 ч твердость понизилась до $(10,9 \pm 0,3)$ кг/мм². Прямоугольные образцы размером 25×25×15 мм подвергали осадке на прессе П-50. Осадка с усили-

Минаев Александр Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; Тялина Людмила Николаевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; Королев Андрей Павлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; Пручкин Владимир Аркадьевич – старший научный сотрудник кафедры «Материалы и технология»; Мордасов Денис Михайлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технология», e-mail: mit@mail.nnn.tstu.ru; Филатов Иван Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология», ТамбГТУ, г. Тамбов.

Таблица 1

Размер зерна в алюминии А5N после деформации и отжига

Параметр	Деформация	Отжиг в течение 10 мин при температуре, °С			
		100	150	200	300
Среднее значение, мм*	0,20/0,60	0,20/0,40	0,20/0,90	0,40/0,80	1,2/1,2
Среднее отклонение, мм*	0,13/0,48	0,18/0,36	0,18/0,33	0,18/0,30	0,59/0,67

* В направлении осадки / поперек направления осадки.

ем 45 т дала относительную деформацию укорочения $\delta = 88,5 \%$, что близко к значениям, достигаемым при высадке холодных катодов.

Часть образцов выдерживали при комнатной температуре, остальные нагревали в муфельной печи в окислительной атмосфере при температурах 100, 150, 200 и 300 °С в течение 10, 30 и 120 мин.

Для контроля механических свойств измеряли микротвердость образцов на верхней плоскости, полученной при осадке. Результаты измерений показали слабое увеличение микротвердости, что, по-видимому, связано с взаимодействием алюминия с газами атмосферы. Для металлографического анализа структуру на поперечном сечении образцов выявляли травлением в 5%-м водном растворе фтористоводородной кислоты. Результаты измерения размера зерна после 10 мин отжига при разных температурах представлены в табл. 1. Видно, что в деформированном образце (травление через 5,5 ч после деформации) наблюдается вытянутость зерна (отношение размера вдоль и поперек направления течения металла равно трем).

Уже при 100 °С коэффициент формы зерна снижается до двух, что свидетельствует о старте первичной рекристаллизации. При 150 °С и 200 °С (время отжига 10 мин) средний размер зерен в направлении пластического течения металла при осадке увеличивается, что может быть связано с ускоренным ростом благоприятно ориентированных зерен (наследуя текстуру деформации) на начальных стадиях вторичной рекристаллизации.

При выдержке 30 мин такая форма зерен наблюдается лишь при 150 °С, а в случае 120 мин уже при 100 °С. Увеличение температуры до 300 °С дает крупное зерно даже при малой выдержке. Это объясняет крупнозернистую структуру эталонных холодных катодов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процессы технологических нагревов и выдержек деталей «холодный катод» будут обязательно сопровождаться значительным ростом зерна в высокочистом алюминии. На микрофотографии катода на фланце видны довольно крупные зерна (рис. 1).

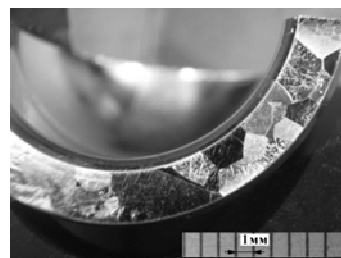


Рис. 1. Микрофотография фланца фрагмента куполообразного холодного катода из высокочистого алюминия А5N

Такая грубая структура может ухудшить условия формирования, а затем и эксплуатационные характеристики оксидного покрытия за счет резкого различия физико-химических свойств поверхности разных зерен, выходящих внутрь объема катода. Эмиссионные свойства такого катода не будут обеспечивать качественное устойчивое когерентное излучение. Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что эмиссионные свойства холодного катода определяются многими факторами и в первую очередь структурой и свойствами оксидной пленки на рабочей поверхности катода.

Для борьбы с ростом зерна была исследована методика внутреннего окисления алюминия. Идея заключалась в том, что при длительной выдержке тонкостенных штамповок в окислительной атмосфере происходит диффузия кислорода (прежде всего по границам зерен) внутрь металла [3], что должно привести к формированию мелких оксидных включений на границах, которые будут тормозить рост зерна в детали в процессе горячего вакуумирования и оксидирования холодных катодов. Такая обработка не должна оказывать влияние на эксплуатационные характеристики. Известно [1], что выдержка на воздухе различных холодных катодов не приводит к снижению устойчивости к воздействию ионной бомбардировки в разряде в системах Al – Al₂O₃.

В опытах использовали заготовки после холодной высадки. Чтобы не вызвать преждевременный старт собирательной рекристаллизации внутреннее окисление проводили при 80 °С в течение 48 и 124 ч.

Для контроля механических свойств на куполе штамповок измеряли микротвердость с усилием 20 г. В исходном состоянии твердость штамповки после химического полирования составила $(26,0 \pm 0,76)$ кг/мм².

Для контроля зерна на куполе штамповки, прошедшей химическую полировку, выявляли структуру травлением в водном растворе соляной и азотной кислот. Эти операции проводили в исходном состоянии и после отжига.

Металлографический анализ показал, что исходный размер зерна в штамповках составил $(0,20 \pm 0,06)$ мм, а после отжига при 80 °С в течение 48 ч – $(0,30 \pm 0,10)$ мм, после 124 ч – $(0,40 \pm 0,15)$ мм.

Контроль механических свойств не показал значимого изменения микротвердости заготовок после отжига.

Увеличение температуры отжига до 110...130 °С приводило к заметному росту зерна уже после 24 ч.

Для оценки склонности металла к росту зерна контрольную штамповку (она хранилась при комнатной температуре на воздухе) и окисленные нагревали в печи до 350 °С в течение 3 ч (что соответствует технологическому режиму оксидирования катода). Травление после этого выявило в контрольной заготовке крупные $(6,0 \pm 1,6)$ мм полигональные зерна (при толщине детали 2 мм). В окисленных деталях размер зерна почти не вырос: после 48 часов – $(0,40 \pm 0,15)$ мм, после 124 ч – $(0,5 \pm 0,1)$ мм. При этом зерна имеют неправильную форму, что свидетельствует о незавершенности процесса рекристаллизации.

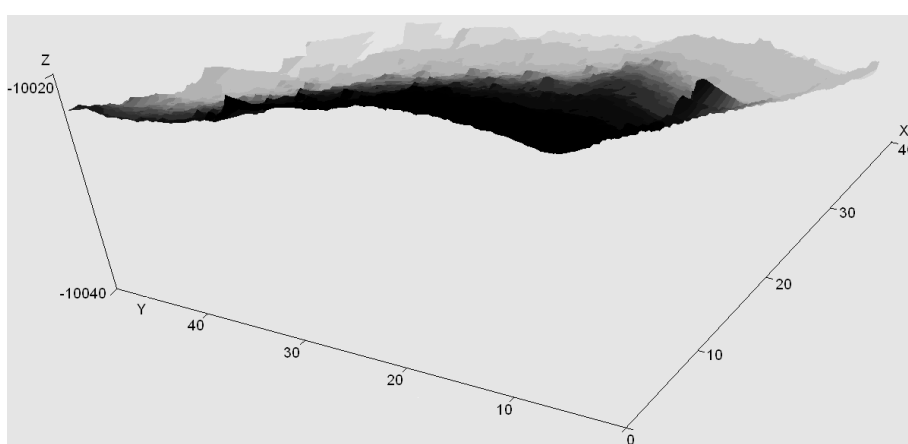
Полученные результаты позволяют надеяться на успех в управлении зернистой структурой высокочистого алюминия с помощью контролируемого внутреннего окисления.

Важное место в технологическом процессе для получения качественного эмиссионного слоя катода занимает термическое окисление внутрен-

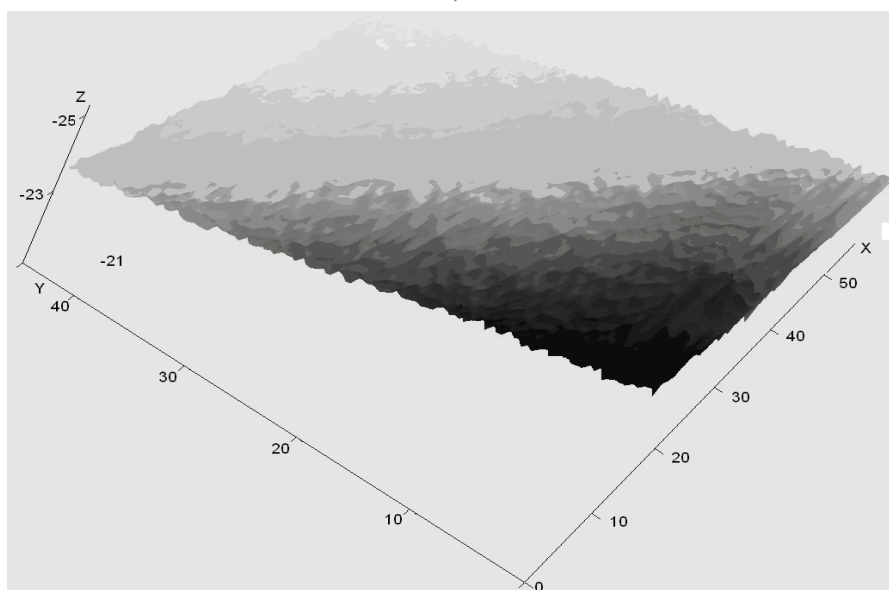
ней поверхности изделия «холодный катод». Термический рост оксидной пленки контролировался атомно-силовой микроскопией. Нагрев велся в окислительной атмосфере при температуре 200 °С, время выдержки менялось: 10, 60, 90 мин. Нагрев в течение 10 мин привел к образованию оксидного слоя со средней толщиной 32 нм. Поверхность окисла имеет неравномерный вид, градиент «впадины – выступы» превышает 6 нм (рис. 2, а).

При нагреве в течение 60 мин средняя толщина оксидной пленки составляет 43 нм, поверхность заметно ровнее, градиент «впадины – выступы» находится в пределах 4 нм.

Нагрев образца в течение 90 мин привел к получению оксидной пленки средней толщины 50 нм. Поверхность оксида при окислении в течение 90 мин ровная, градиент «впадины – выступы» находится в границах разрешающей способности атомно-силового микроскопа (около 2 нм, рис. 2, б).



а)



б)

Рис. 2. Поверхность оксида образца при нагреве в течение:
а – 10 мин; б – 90 мин

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что окисная пленка алюминия толщиной свыше 30 нм формируется уже после выдержки 10 мин и более. Дальнейшая выдержка не ведет к значительному росту толщины окисной пленки алюминия, но поверхность окисного слоя становится более ровной и однородной.

Список литературы

1. Бондаренко, Г.Г. Химические и электрохимические способы повышения долговечности холодных катодов / Г.Г. Бондаренко, Н.В. Лищук // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 3. – С. 96–98.
2. Брусенцов, Ю.А. Проблемы формирования наноразмерных эмиссионных слоев на холодном катоде газоразрядного лазера / Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев, В.А. Пручкин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 369–374.
3. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ ; пер. с англ. Б.Б. Страумала ; под ред. Л.С. Швиндлермана. – М. : Машиностроение, 1991. – 448 с.
4. Коржавый, А.П. Роль поверхностных факторов при ионно-электронной бомбардировке в получении оптимальных характеристик вторично эмиссионных катодов / А.П. Коржавый // Электрон. техника. Сер. Материалы. – 1990. – Вып. 8. – С. 6–12.

The Influence of Process Operations on the Structure of High-Purity Aluminum when Manufacturing Cold Cathode

**A.M. Minaev, L.N. Tyalina, V.A. Pruchkin,
A.P. Korolev, D.M. Mordasov, I.S. Filatov**

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: aluminum oxide; atomic force microscopy; cold cathode; electron emission; grain growth; high-purity aluminum; microstructure; plastic deformation.

Abstract: The problems of forming cathode structure after various degrees of cold plastic deformation, time-temperature heating conditions and thermal oxidation have been studied. The influence of process operations on the quality of the structures of aluminum and its oxide has been assessed.

© А.М. Минаев, Л.Н. Тялина, В.А. Пручкин,
А.П. Королев, Д.М. Мордасов, И.С. Филатов, 2012