

5.11.37
20
V
А. А. ИВАНОВ

**ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕКТРОВАКУУМНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

209
ОББОРОНГИЗ
1939

ЛЕНИНГРАД

Редактор *М. И. Могилевский*
Техн. редактор *А. А. Базанова*

Сдано в набор 27/VII—1939 г.
Подписано к печ. 5/X—1939 г.
Автор. дог. № 491. Инд. А—4—2.
Тираж 4000. Кол. печ. лист. 15.
Учетно-авт. лист. 16,56, Формат бумаги 62×94/16. Уполн.
Главл. № А18856. Заказ № 990.

Типография Оборонгиза.
Киев, Крещатик, 42

ОТ АВТОРА

Электровacuумная техника является вообще новой отраслью электротехники. Наша молодая электровacuумная промышленность, возникшая лишь после Октябрьской революции, все же накопила достаточный производственный опыт, но дальнейшее ее развитие все настоятельнее требует хорошо обученных кадров.

Вопросы выбора материалов и технологии особенно сложны в этой области производства; многое здесь еще не систематизировано, не объяснено, многие технологические процессы технически недостаточно обоснованы.

Основная трудность в подготовке кадров заключается в полном отсутствии на русском языке систематизированной литературы по вопросам технологии электровacuумного производства, если не считать весьма краткого конспективного курса автора, изданного литографским путем в 1934 г. Электровacuумным техникумом.

Во время набора этой книги вышел, русский перевод книги Эспе и Кнолля «Технология электровacuумных материалов», однако этот труд является скорее справочником как по широкому разнообразию, так и по краткости изложения помещенного там материала.

Содержание настоящей книги является переработанным и дополненным материалом лекций, читанных автором в Электровacuумном техникуме по курсу «Технология электровacuумного производства» (раздел «Технология материалов электровacuумного производства»).

Из всего программного материала курса в книгу не вошли лишь вопросы собственно вакуумной техники, т. е. методы получения и измерения вакуума и откачки электровacuумных приборов, по которым имеется общая литература на русском языке.

Автор надеется, что книга, помимо своего основного назначения—служить учебником для Электровacuумного Техникума по соответствующей дисциплине, принесет пользу и инженерно-техническим работникам электровacuумной промышленности.

Автор приносит благодарность доц. Н. П. Богородицкому и инж. С. А. Ратенбергу за ценные советы и указания.

Ленинград
Февраль 1939 г.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Твердыми телами называют тела, не обладающие свойством текучести при приложении малых усилий, т. е. обладающие формой, для изменения которой требуется приложение внешних сил определенных величин. Свойства твердого тела зависят от распределения его частиц (от его структуры).

Твердые тела бывают различного строения — кристаллические и аморфные. Кристаллическими телами называются тела, частицы которых геометрически правильно расположены одна относительно другой, например, куски каменной соли, кварца, куски любого металла. Аморфными телами называются тела, частицы которых расположены неправильно, без определенного порядка, например стекло, куски смолы и т. п.

В настоящее время в большинстве случаев под понятием «твердые тела» подразумевают лишь тела кристаллические, так как аморфные твердые тела обладают целым рядом свойств, резко отличающих их от кристаллических тел и приближающих к очень вязким жидкостям (см. ниже).

Во многих случаях одно и то же вещество может находиться и в кристаллическом и в аморфном состоянии (сера, селен), поэтому обычно говорят не о кристаллических и аморфных телах, а о кристаллическом и аморфном состоянии тел.

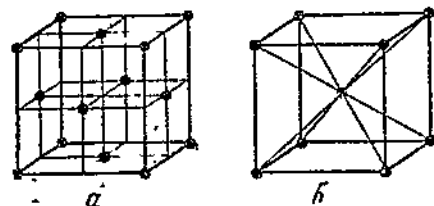


Рис. 1. Типы кристаллических решеток:

а — куб с центрированными гранями, б — центрированный куб.

Строение (структуру) кристаллического тела можно изобразить в виде пространственной схемы расположения частиц, называемой кристаллической решеткой. Наиболее простые типы таких решеток показаны на рис. 1, а и б.

Правильность внутреннего строения кристаллических тел отражается и на их внешних формах. Кристаллическое тело, имеющее сплошную кристаллическую решетку, образованию которой ничто не мешало, представляет собой совершенный кристалл, т. е. геометрически правильный многогранник. Однако в большинстве случаев

при образовании кристаллов таких идеальных условий не бывает, и внешняя форма кристалла искажается.

Тело, состоящее из одного целого кристалла, называется монокристаллом; такие тела на практике встречаются весьма редко. Большинство кристаллических тел представляют собой скопление (конгломерат) большого числа мелких кристаллов, связанных более или менее прочно друг с другом и имеющих одинаковые, но различным образом расположенные в пространстве кристаллические решетки. Эти кристаллы, тесно расположенные, имеют форму неправильных многогранников и иногда в отличие от правильно образованных кристаллов называются кристаллитами, или кристаллическими зернами. Наиболее характерное строение металлов показано на рис. 2.

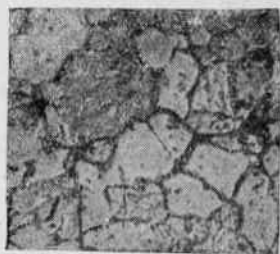


Рис. 2. Зернистое строение металла ($\times 990$).

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

При нагревании вещества, находящегося в кристаллическом состоянии, до определенной температуры правильность строения его нарушается (частицы смещаются со своих положений в кристаллической решетке усиливающимся тепловым движением) и вещество переходит из твердого состояния в жидкое. Эта температура называется температурой плавления вещества и представляет собой одну из его физических констант. При этой температуре средняя кинетическая энергия частиц вещества, постепенно нарастающая с повышением температуры, достигает величины, необходимой для преодоления сил, удерживающих частицы в узлах кристаллической решетки. Плавление происходит скачкообразно при вполне определенной температуре.

При нагревании кристаллического тела выше его температуры плавления тело расплавляется. Так как при плавлении вещества в кристаллическом состоянии затрачивается определенное количество энергии на разрушение кристаллического строения, то эта энергия поглощается во время процесса плавления и носит название скрытой теплоты плавления. Поглощение этой скрытой теплоты плавления всегда вызывает остановку в повышении температуры во время нагревания кристаллического вещества по достижении им температуры плавления.

При понижении температуры вещества, находящегося в жидком, расплавленном состоянии, при той же температуре, при которой данное вещество плавится, появляется возможность образования кристаллов этого вещества, т. е. перехода его в твердое, кристаллическое состояние. Таким образом температура плавления вещества является в то же время его температурой затвердевания или, более точно, температурой кристаллизации. При кристаллизации вещества из расплавленного состояния выделяется скрытая теплота плавления,

которая была поглощена при плавлении; при этом охлаждение тела приостанавливается до тех пор, пока не закончится процесс кристаллизации. По этой остановке охлаждения и определяют температуру кристаллизации вещества, являющуюся в то же время и его температурой плавления.

Процесс кристаллизации при охлаждении расплавленного вещества протекает с определенной скоростью, различной для разных веществ.

Кристаллизация протекает таким образом, что при охлаждении расплавленного вещества ниже температуры плавления в нем начинают образовываться очень мелкие зародыши кристаллов, каждый из которых начинает расти за счет вещества, еще остающегося расплавленным. Поэтому, рассматривая скорость кристаллизации, нужно различать две величины, от которых она зависит: кристаллизационную способность, т. е. число образующихся кристаллических зародышей, и так называемую линейную скорость кристаллизации, скорость дальнейшего роста каждого такого зародыша.

Для многих веществ, например для металлов, скорость кристаллизации весьма велика, и при охлаждении ниже температуры плавления такое вещество сразу же начинает кристаллизоваться. Для других веществ процесс кристаллизации может задержаться из-за задержки образования кристаллических зародышей (центров кристаллизации), вследствие чего такие вещества можно переохладить несколько ниже температуры плавления без появления кристаллизации. Примером этого рода веществ может служить вода, которую можно переохладить без замерзания до -40° .

Но в состоянии переохладения жидкость обычно очень неустойчива и от ничтожной, иногда незаметной причины она начинает быстро кристаллизоваться.

У некоторых веществ способность к переохладению выражена значительно сильнее. Так, кремнезем SiO_2 (который в кристаллическом состоянии называется кварцем и имеет температуру плавления несколько выше 1700°), расплавленный и охлажденный ниже температуры плавления, начинает кристаллизоваться крайне медленно, поэтому заметить образование кристаллов удастся лишь по истечении продолжительного времени. В этом случае замедленность кристаллизации объясняется тем, что расплавленное вещество при температуре плавления обладает большой вязкостью, из-за чего скорость роста кристаллов сильно замедляется (уменьшенная линейная скорость кристаллизации из-за малой подвижности частиц). При дальнейшем переохладении, хотя число кристаллизационных центров и растет, вязкость еще более увеличивается (как и у всех жидкостей при охлаждении), и поэтому линейная скорость кристаллизации становится еще меньше. Более или менее заметная кристаллизация будет здесь проходить, если выдержать некоторое время вещество при такой температуре ниже его точки плавления, при которой имеется уже значительное образование центров кристаллизации, но вязкость еще не слишком велика.

Если же быстро и сильно переохладить такое вещество, то еще не успеет оно начать заметно кристаллизоваться, как вязкость сде-

лается настолько высокой, что при этих температурах скорость кристаллизации станет ничтожно малой.

При сильном увеличении вязкости жидкость будет изменяться таким образом, что сначала будет все более и более густеть, затем потеряет текучесть и, наконец, будет твердеть, приобретая внешние механические свойства твердого тела.

Однако такая затвердевшая жидкость будет сильно отличаться от большинства твердых тел, во-первых, тем, что она остается аморфной массой, в то время как твердые тела сложены из кристаллов, во-вторых, при нагревании этой массы она будет также постепенно размягчаться, как затвердевала при охлаждении; при этом не будет наблюдаться характерных явлений, сопровождающих процесс плавления твердого кристаллического вещества, — плавления в совершенно определенной температурной точке, в которой из твердого вещества образуется жидкость, а также поглощения скрытой теплоты плавления.

Состояние вещества, в котором оно получено путем затвердевания при охлаждении из расплавленного состояния без кристаллизации, называется стеклообразным, а само такое вещество — стеклом. Таким образом стекло есть масса, полученная при переохлаждении, обладающая очень большой вязкостью, или, что то же самое, — аморфная масса, полученная застыванием из расплавленного состояния. Таково определение понятия стекла с точки зрения физики. Примерами веществ, находящихся в стеклообразном состоянии, являются обычное стекло, смолы и т. п.

ДЕЙСТВИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕЛА

Всякое твердое тело под действием приложенного к нему усилия испытывает деформацию. Когда усилие не очень велико и не превосходит предела упругости для данного вещества, тело испытывает упругую деформацию, т. е. изменение размеров, исчезающее с исчезновением вызвавшего его усилия; если же усилие превысит предел упругости вещества тела, то возникает остаточная деформация. Если материал пластичен, то тело может быть очень сильно деформировано по сравнению со своим первоначальными формой и размерами. На этом основана механическая обработка твердых тел, особенно важная для металлов (прокатка, волочение, вытяжка, формовка и т. п.).

При наступлении пластической деформации кристаллические зерна, из которых построено данное тело, претерпевают ряд изменений. Эти зерна разбиваются на пластинки, сдвигающиеся друг по отношению к другу, далее эти пластинки разрываются на более мелкие или на волокна (например в случае обработки волочением). Таким образом деформируется каждое зерно. Однако кристаллическое строение получающихся пластинок или волокон остается тем же самым, как и у исходных зерен, т. е. кристаллическая решетка материала при пластической деформации остается неизменной. На

рис. 3—5 представлено постепенное изменение структуры вольфрамового стержня во времяковки.

Во время холодной обработки в металлах замечается появление внутренних натяжений, достигающих иногда большой величины. Эти натяжения возникают за счет сил трения, мешающих внутренним сдвигам, поворачивания обломков зерен и других местных наруше-



Рис. 3. Структура вольфрамового стержня доковки (глубокое травление).

Рис. 4. Структура вольфрамового стержня после началаковки (глубокое травление).

Рис. 5. Структура вольфрамового стержня после несколькихковок (глубокое травление).

ний правильной деформации, образующих отдельные сжатые или растянутые участки в теле.

В непосредственной связи с этими натяжениями находится изменение целого ряда механических свойств деформированного материала по сравнению с таковыми до обработки. При холодной обработке металлов они заметно упрочняются по сравнению с необработанным состоянием. Это явление носит название **наклепа**.

Наклепанный металл обладает повышенными твердостью и временным сопротивлением разрыву и пониженным удлинением при разрыве, т. е. уменьшенной вязкостью по сравнению с неклепанным.

Изменение механических свойств вещества возрастает параллельно с увеличением степени механической обработки, т. е. относительного уменьшения сечения обрабатываемого тела (в процентах). На рис 6. схематически изображены изменения важнейших механических свойств металла в процессе

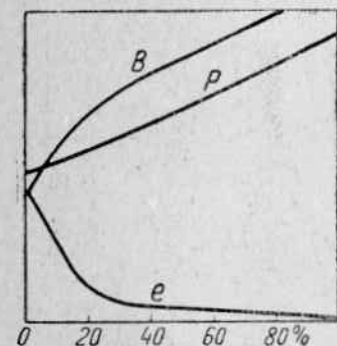


Рис. 6. Изменение механических свойств металла в зависимости от степени холодной обработки (уменьшение сечения в процентах при волочении или прокате):

Р—сопротивление разрыву; В—твердость по Бринеллю; е—удлинение при разрыве.

механической холодной обработки в зависимости от ее степени.

При холодной обработке металлов наблюдаются одновременно изменения структуры и механических свойств, поэтому во многих

случаях можно судить о механических свойствах данного образца по его структуре и, наоборот, по известным механическим свойствам можно догадываться о характере структуры образца. Так, образец, имеющий волокнистую структуру, будет, как правило, обладать большим временным сопротивлением разрыву, чем образец такого же материала, но имеющий зернистую структуру; образец металла, обладающий нормальной зернистой структурой, обычно имеет твердость, нормальную для металла данного состава, и т. д.

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

При нагревании холоднообработанного металла, имеющего пластинчатую или волокнистую структуру, соответствующую происшедшему раздроблению первоначальных зерен, происходят изменения его строения, сводящиеся в конце концов к обратному появлению зернистой структуры, подобной той, которую металл имел до холодной обработки. Этот процесс, связанный с образованием и ростом более или менее крупных кристаллических зерен, называется вторичной кристаллизацией или рекристаллизацией.

Рекристаллизация начинается с появления между обломками (пластинками или волокнами) прежних кристаллических зерен новых кристаллических зернышек, не имеющих внутренних натяжений и обладающих приблизительно равными размерами во всех направлениях (равноосных). Количество этих мелких зернышек увеличивается за счет исчезновения волокон или пластинок, и вся структура металла становится мелкозернистой. При дальнейшем нагревании такие вновь образованные мелкие зерна начинают расти одни за счет других, и структура металла становится все более крупнозернистой. Схематически подобное изменение структуры показано на рис. 7.

Вместе с изменением структуры при рекристаллизации изменяются и механические свойства металла. Временное сопротивление разрыву падает, а удлинение при разрыве повышается постепенно до нормальных величин, свойственных мягкому, необработанному металлу. В практике явление рекристаллизации и его влияние на механические свойства металла используются при так называемом отжиге металлов, посредством которого можно смягчить наклепанный металл и сделать его хорошо принимающим дальнейшую механическую обработку.

Процесс рекристаллизации идет с определенной скоростью, которая зависит от целого ряда условий. Заметная рекристаллизация начинается лишь при повышении температуры металла выше определенной точки, обычно называемой температурой рекристаллизации (точнее — температурой начала заметной

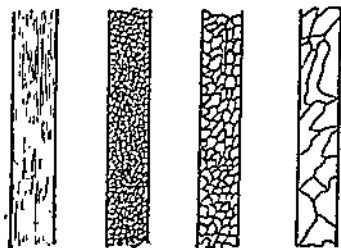


Рис. 7. Последовательное изменение структуры металла при рекристаллизации.

рекристаллизации). Эта температура неодинакова для различных металлов и не является физической константой, так как сильно зависит от времени нагревания и степени обработки.

При одинаковой степени обработки и времени нагревания около 30 мин. некоторые металлы имеют следующие температуры рекристаллизации: медь 200°, железо 450°, никель 500° и вольфрам 1000°.

При повышении температуры скорость рекристаллизации сильно возрастает, в результате чего появляется крупнозернистая структура.

Рис. 8 показывает схематически изменения важнейших механиче-

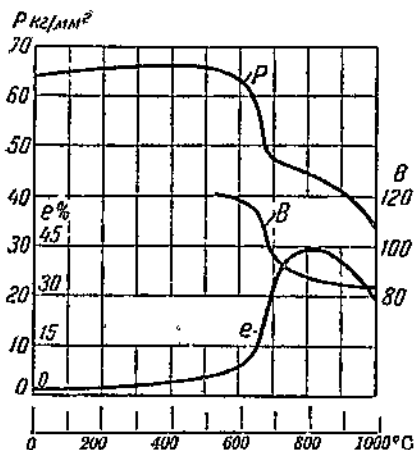


Рис. 8. Изменение механических свойств металла в зависимости от температуры отжига (время отжига 5 мин.).

P — сопротивление разрыву, B — твердость по Бринеллю, e — удлинение при разрыве

ских свойств холоднообработанного металла (никеля) в зависимости от температуры отжига при постоянном времени отжига (5 мин.) и степени обработки. Как видно, разрывное усилие и твердость металла резко падают, а удлинение при разрыве возрастает после отжига в области выше температуры рекристаллизации. Падение удлинения при разрыве, т. е. уменьшение вязкости материала, при высоких температурах отжига объясняется происходящим здесь сильным ростом зерен.

Скорость рекристаллизации зависит также от процесса обработки материала. Рекристаллизация начинается при тем низ-

шей температуре и протекает с тем большей скоростью, чем больше степень холодной обработки материала. Так, более тонкие холоднокатаные ленты или холоднотянутые проволоки будут рекристаллизоваться быстрее, чем такие же, но более толстые.

Весьма важным обстоятельством, влияющим на скорость рекристаллизации, является наличие примесей в металле.

Примеси, не входящие в состав самих кристаллов металла, а находящиеся между кристаллами в виде пробок, всегда замедляют рекристаллизацию, действуя в качестве механической помехи срастанию кристаллических зерен. Примеси, образующие смешанные кристаллы с основным металлом, т. е. входящие в состав самих зерен, как правило, увеличивают скорость рекристаллизации.

Упомянув о механической обработке металла, мы подразумевали повсюду, что она производится при температурах, при которых рекристаллизация не происходит с заметной скоростью; в отличие от такой «холодной» обработки существует также «горячая» обработка, которая ведется при температурах, при которых данный металл может рекристаллизоваться. Таким образом холодной обработкой называется механическая обработка, производимая ниже температуры рекристаллизации.

СПЛАВЫ

При кристаллизации расплавленной смеси (сплава) двух веществ могут быть в основном следующие три случая:

- 1) вещества в твердом виде не образуют ни химических соединений, ни твердых растворов (смешанных кристаллов);
- 2) вещества образуют химическое соединение друг с другом;
- 3) вещества образуют твердый раствор (смешанные кристаллы), т. е. частицы одного вещества могут замещать частицы другого в его кристаллах.

В первом случае добавка к одному веществу другого до определенного предела будет понижать температуру кристаллизации сплава (следовательно, и температуру его плавления), хотя бы даже добавляемое вещество имело более высокую температуру плавления, чем основное. Диаграмма зависимости температуры кристаллизации от состава сплава для этого случая изображена на рис. 9, называется эвтектической диаграммой. Как видно, при определенном составе сплава таковой имеет наименьшую температуру кристаллизации (плавления). Такой сплав называется эвтектическим.

Если охлаждать жидкий сплав какого-либо состава, отличного от эвтектического, то при определенной температуре начнется кристаллизация из него вещества, находящегося в избытке против эвтектического состава. Это вещество будет выделяться в чистом виде довольно крупными кристаллами. Когда весь избыток этого вещества выделится и в расплавленном состоянии останется лишь эвтектический сплав, последний кристаллизуется таким образом, что выделяется смесь очень мелких кристалликов обоих веществ (компонентов). При этом сплав окончательно затвердевает.

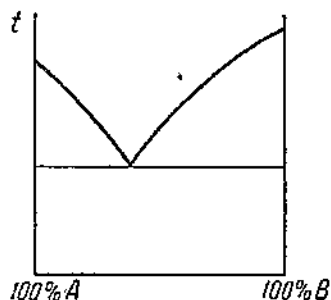


Рис. 9. Диаграмма плавкости.
Случай эвтектики.

Таким образом структура затвердевшего сплава (в разобранный выше случае) будет образована крупными кристаллами одного из компонентов, промежутки между которыми будут заполнены смесью мелких кристалликов обоих компонентов, которая и называется эвтектикой. При нагревании твердого сплава, имеющего такую структуру, будет плавиться сначала эвтектика, а затем уже крупные кристаллы чистого компонента сплава.

Второму случаю, т. е. образованию химического соединения (AB) между компонентами сплава (A и B), в наиболее простой форме соответствует диаграмма плавкости, изображенная на рис. 10.

Температура плавления химического соединения не находится в прямой зависимости от температур плавления компонентов, поэтому можно рассматривать такую диаграмму плавкости как две независимые эвтектические диаграммы; учитывая, естественно, что вместо

одного из исходных чистых компонентов в каждой половине диаграммы придется брать их химическое соединение.

В этом случае, так же как и в первом, небольшие добавки второго компонента (не превосходящие определенного предела) приводят к понижению температуры кристаллизации сплава. Структура затвердевшего сплава в случае образования химического соединения получается аналогичной рассмотренной в первом случае. Третий

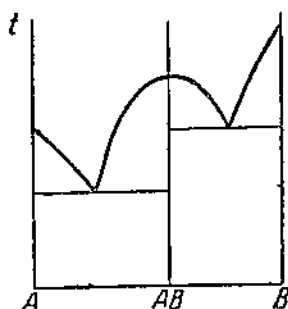


Рис. 10. Диаграмма плавкости. Случай образования химического соединения.

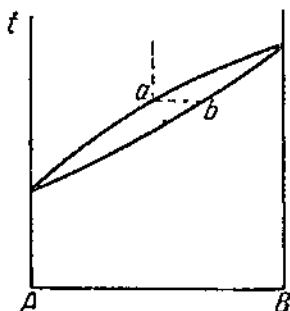


Рис. 11. Диаграмма плавкости. Случай твердого раствора.

случай сплава с образованием твердых растворов различается от рассмотренных ранее. В наиболее простом случае, изображенном диаграммой плавкости на рис. 11, по мере возрастания содержания одного компонента в другом температура кристаллизации плавно изменяется от температуры плавления одного чистого компонента до температуры плавления другого. Верхняя линия на диаграмме плавкости (рис. 11) показывает температуры начала кристаллизации сплавов соответствующего состава, а нижняя — составы смешанных кристаллов, выделяющихся из соответствующих сплавов. Кристаллизация сплава, например состава *a*, идет таким образом, что вначале выделяются смешанные кристаллы состава *b*, а по мере падения температуры состав кристаллов постепенно меняется так, что кристаллизация заканчивается выделением чистого, более легкоплавкого компонента (в данном случае *a*). Структура в этом случае образована крупными смешанными кристаллами, которые ввиду наличия неоднородности в их составе (изменение состава в процессе кристаллизации) имеют слоистость или особого вида рисунки (дендриты).

Практически в большинстве сплавов встречаются более сложные случаи, изображаемые диаграммами плавкости, включающими в себя приведенные выше простые типы диаграмм в различных комбинациях.

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Техника не имеет дела с абсолютно чистыми материалами. Даже вещества, известные под названием химически чистых, содержат

заметные количества примесей. Это в полной мере относится к металлам.

Примеси в металлах могут различно влиять на их структуру, в зависимости от характера диаграммы плавкости металл—примесь.

Если примесь с основным металлом образует смешанные кристаллы, то при наличии очень малых количеств примеси структура металла остается практически неизменной, но механические свойства могут несколько измениться. Так, в некоторых случаях даже при количестве примесей в сотых долях процента пластичность металла может заметно уменьшиться. При большом содержании примеси кристаллы могут приобрести хрупкость, металл потеряет пластичность и будет ломаться при попытке изогнуть его. В данном случае хрупкость металла будет следствием хрупкости самих кристаллических зерен его, и линия излома будет проходить через эти зерна; здесь мы будем иметь случай кристаллической хрупкости.

Практически более-важны случаи отсутствия образования твердых растворов в диаграмме плавкости металл—примесь. Как было показано выше, эти случаи приводят к образованию структуры, в которой кристаллические зерна основного металла (выделяющиеся из расплава первыми) окружены более или менее тонкими прослойками эвтектики, затвердевающей в последнюю очередь. Эти межкристалльные прослойки ухудшают сцепление зерен металла, тем самым понижая механические свойства и вызывая хрупкость при обычной температуре. Кроме того, эвтектика, разделяющая кристаллы чистого металла, во многих случаях плавится при сравнительно низкой температуре, ввиду чего металл не может подвергаться горячей обработке, так как при этом эвтектика расплавляется и металл рассыпается при приложении незначительного усилия на ничем не связанные зерна. Это явление носит в практике название красноломкости (ломкость в нагретом докрасна состоянии); подобный случай подробно разобран ниже в разделе «Никель». В тех случаях, когда хрупкость есть следствие наличия прослоек (в большинстве случаев эвтектических), лежащих между крупными зернами металла, сами зерна сохраняют обычно свою пластичность, а линия излома образца проходит не через сами зерна, а между ними, по межкристалльным прослойкам. В этом случае мы имеем пример межкристалльной хрупкости.

Межкристалльная хрупкость является серьезным препятствием при получении в ковком состоянии многих металлов. Так, в течение свыше ста лет после получения металлического никеля не удавалось его обрабатывать, так как не было известно способа борьбы с этим вредным явлением. Межкристалльная хрупкость является также одним из серьезнейших затруднений в обработке таких металлов, как вольфрам, молибден, тантал, бериллий и др., особенно важных для электровакуумной техники. Наибольшая трудность в преодолении этой хрупкости заключается в том, что для проявления ее достаточно наличия совершенно ничтожного содержания примесей некоторых загрязнений (тысячных долей процента), избежать которых в массовом производстве чрезвычайно трудно.

ГАЗЫ В МЕТАЛЛАХ

В металлах всегда присутствует некоторое количество газов. Эти газы могут быть поглощены металлом в процессе его получения и обработки — из атмосферы плавильных или отжигательных печей, из воздуха при отливке или горячей обработке, при получении металла электролизом и т. д. — и могут находиться в металле в разном состоянии. Подобно тому, как было указано выше для примесей в металлах вообще, газы могут образовывать с металлами химические соединения или растворяться в кристаллах металла.

К первым относятся: кислород, находящийся в большинстве неблагородных металлов в виде окислов, водород и азот, образующие

$\text{см}^3 \text{H}_2 / \text{см}^3 \text{металла}$

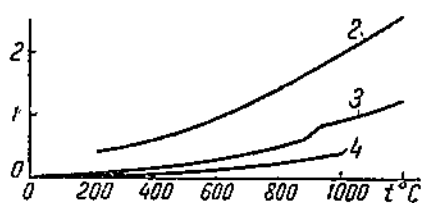
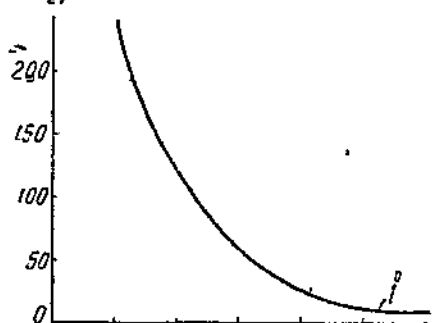


Рис. 12. Количества водорода, поглощаемого металлами в зависимости от температуры (давление 760 мм рт. ст.):

1—тантал, 2—никель, 3—железо «армино», 4—медь.

в никеле, железе и меди) растворимость газа в металле увеличивается с повышением температуры; в других случаях (например для окиси углерода в тех же металлах, водорода в тантале и пр.) растворимость газа, наоборот, падает при нагревании. На рис. 12 представлена зависимость растворимости водорода в различных металлах от температуры.

Количество содержащегося в металле газа во всех случаях уменьшается при понижении давления этого газа в атмосфере, окружающей металл. Наиболее обычной здесь является зависимость:

$$C = K \sqrt{P},$$

химические соединения (гидриды и нитриды) с большинством щелочноземельных металлов (например барием) и некоторыми редкими металлами (тантал).

К газам, растворяющимся в кристаллах металлов, относятся: водород, содержащийся в никеле, железе, меди и их сплавах; окись углерода и азот в тех же металлах. Инертные газы (аргон и др.) обычно в металлах не присутствуют.

Количество газов, содержащихся в металле, бывает иногда весьма значительным; так, никель может содержать количество газов, объем которых, измеренный под атмосферным давлением, превышает объем металла в 100 раз.

Количество газа, насыщающего металл, изменяется в зависимости от температуры и давления газа, окружающего металл. В одних случаях (на

пример для водорода и азота в

где C — концентрация газа, содержащегося в металле;

P — давление данного газа в атмосфере, окружающей металл;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от рода металла, рода газа и температуры.

Если кусок металла, насыщенный газом при определенном давлении, поместить в атмосферу, содержащую тот же газ под меньшим давлением, то количество газа в металле будет уменьшаться, пока не дойдет до содержания, соответствующего этому новому давлению.

Скорость выделения газа из металла, во-первых, зависит от рода металла и газа. Так как выделение газа из металла происходит путем диффузии газа из внутренних слоев наружу, а диффузионный коэффициент газа тем меньше, чем выше его молекулярный вес, то скорость газоотделения будет больше для более легких газов; наибольшей она будет для водорода. Во-вторых, скорость зависит от температуры. Так, при низкой температуре скорость диффузии газов мала, и газоотделение идет медленно, при повышении температуры диффузионный коэффициент растет, и скорость газоотделения быстро увеличивается.

Кроме того, замечено влияние структуры металла на скорость газоотделения. Как правило, мелкозернистый металл имеет скорость газоотделения большую, чем крупнозернистый. Это объясняется тем, что газ диффундирует не только сквозь кристаллы металла, но и между ними, причем скорость диффузии по межкристалльным прослойкам обычно больше, чем сквозь целые кристаллы; в мелкозернистом же металле таких прослоек относительно больше, чем в крупнозернистом.

Для уверенности в том, что из металла не будет выделяться газ, который может повысить давление в готовом электровакуумном приборе, необходимо предварительно обезгазить металл до некоторой степени. Это производится путем нагревания металлической детали с одновременной откачкой выделяющихся газов. Во многих случаях практикуется также предварительная замена газов, содержащихся в металле, более легким газом, например водородом, что сильно ускоряет окончательное удаление газов.

ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы, применяемые в электротехнике, разделяются на проводниковые и непроводниковые (изолирующие).

Принадлежность данного материала к одной из этих групп не всегда следует рассматривать как нечто абсолютное; нередко один и тот же материал в зависимости от условий, в которых он находится, может быть отнесен к любой из указанных категорий. Но, практически, мы должны разделять материалы на указанные группы, во-первых, потому что абсолютная величина электропроводности и ее температурная зависимость качественно разнятся для разных групп материалов, а во-вторых, из-за противоположных требований, предъявляемых в случаях использования материала как проводника или как изолятора.

Элементарная физика делит вещества на проводники первого и второго рода.

Проводники первого рода очень хорошо проводят электрический ток и не подвергаются разложению при пропускании любых количеств электричества. Эти проводники обладают электронной проводимостью, т. е. электричество переносится здесь при помощи непосредственного движения свободных электронов.

Наиболее важными электронными проводниками являются металлы и уголь, при этом первые увеличивают свое электрическое сопротивление с повышением температуры, а последний в этом случае, наоборот, уменьшает его.

Проводники второго рода химически изменяются, разлагаются при прохождении через них электрического тока, отчего и называются электролитами. Электрический ток в них проводится при помощи движения ионов, представляющих собой атомы или группы атомов, имеющие электрический заряд того или другого знака. Электрическое сопротивление проводников второго рода—электролитов—сильно уменьшается при повышении температуры.

В качестве проводниковых материалов, естественно, выбираются лишь проводники первого рода, обладающие электронной проводимостью, так как проводники другого типа разлагаются при прохождении электрического тока, что ведет к разрушению проводника во время работы. Эти же электронные проводники обладают достаточно большой электропроводностью в сравнении с другими, что весьма желательно в большинстве случаев при использовании их как проводниковых материалов. Обычно в качестве проводниковых материалов выбираются металлы.

Главной характеристикой электрических свойств проводникового материала является его удельное сопротивление. Физическое значение удельного сопротивления ρ_0 получается из формулы:

$R = \rho_v \frac{l}{S}$ (где R — сопротивление в омах проводника длиной l см и поперечным сечением S см²) как сопротивление в омах куба из данного материала, имеющего ребро в 1 см, при прохождении тока параллельно его ребру.

Эта величина для металлов выражается в нескольких миллионных долях ома, поэтому часто для практических целей за удельное сопротивление принимают не Ω см (ρ_v), а величину в 10^4 раз большую, т. е. сопротивление проводника длиной в 1 м и сечением в 1 мм².

Сопротивление металлов увеличивается с повышением температуры, причем в первом приближении можно принять это увеличение пропорциональным повышению температуры, т. е.

$$\rho_t = \rho_0 [1 + \alpha t],$$

где α есть температурный коэффициент сопротивления, который для большинства металлов близок к 0,004 (однако не следует забывать, что сама величина α зависит от температуры).

Кроме удельного сопротивления пользуются также часто значением удельной электропроводности (γ_v), которая является величиной, обратной удельному сопротивлению,

$$\gamma_v = \frac{1}{\rho_v}.$$

Таблица 1

Наименование проводника	$\rho_v \cdot 10^8$ при 20°	$\alpha \cdot 10^3$
Алюминий	2,6	4,23
Вольфрам	5,5	4,64
Железо	10,0	6,25
Магний	4,5	3,81
Медь	1,69	4,00
Молибден	4,8	4,79
Никель	6,9	6,21
Платина	10,5	3,98
Ртуть	96,0	0,09
Серебро	1,62	3,61
Тантал	15,0	3,60
Уголь (электродный)	4000	Сильно изменяются с температу- рой
» (графит)	1500	

Значения удельного сопротивления и его температурных коэффициентов для наиболее важных проводниковых материалов даны в табл. 1.

Проводниковые материалы в электровакуумной технике применяются, как было указано выше, для исполнения разнообразных функций, соответственно которым они и будут рассмотрены далее.



МАТЕРИАЛ ТЕЛА НАКАЛА

Большинство электровакуумных приборов, начиная от простейших осветительных ламп и кончая наиболее сложными электронными и ионными приборами, содержит накалившую часть, в осветительных приборах служащую источником света — нитью накала, а в электронных и ионных — источником электронов — катодом прибора, либо подогревателем последнего.

Накалившее тело, исполняя важные функции при работе прибора, располагается обычно в центре его и является одной из важнейших его частей — сердцем электровакуумного прибора.

Из-за специфических условий работы, а также специальных весьма жестких требований, предъявляемых к такому накалившему телу, помещенному в лампу, выбор материала для его изготовления является весьма существенным.

Как хорошо известно, практическое осуществление электрической лампы накаливания, принцип которой был давно известен, наталкивалось именно на эту трудность. Нагревание накаливаемого тела в соответственных электровакуумных приборах производится путем пропускания электрического тока, благодаря выделяемой им джоулевой теплоте. Отсюда видно, что наиболее ответственная часть, именно нагреватель, который во многих случаях и представляет собой все накалившее тело, должен хорошо проводить электрический ток, т. е. должен быть изготовлен из проводникового материала.

Требование испускания электронов поверхностью катода в электронных приборах заставляет отыскивать проводниковый материал, соответствующий данной цели. Величина удельного сопротивления материала не является здесь решающим фактором. Однако на практике предпочитают применять материалы с большим удельным сопротивлением или с достаточно большим температурным коэффициентом, так как при применении материалов с очень малым удельным сопротивлением для получения достаточно малого расхода тока на накал необходимо применять нить весьма малых диаметров, что неудобно из-за малой механической прочности. Особенно это касается приборов малой мощности с экономическим накалом: осветительных ламп малой мощности, электронных ламп для радио с питанием накала от гальванической батареи и пр.

В таких случаях требования к механической прочности материала более существенны. При применении накаливаемого тела в виде тонкой нити, иногда свернутой в спираль, имеется, во-первых, опасность разрыва нити, при достаточной хрупкости ее, от сотрясения прибора, во-вторых, имеется возможность провисания нити в горячем виде между местами ее крепления из-за удлинения ее в результате теплового расширения.

С этим борются, применяя так называемый натяг нити, т. е. употребляя пружинящие крепления, растягивающие нить и не даю-

ние ей смещаться при удлинении. Однако нить должна быть достаточно прочна механически, чтобы выдерживать такое натяжение.

Наконец, при применении спирализованных нитей спираль от действия собственного веса может развиваться и нить будет провисать глубокой петлей между местами крепления. Требуется, чтобы нить имела достаточную упругость, не позволяющую спирали развиваться и провисать.

Все эти требования механической прочности и упругости усугубляются тем, что предъявляются к материалу тела, накаливаемого до весьма высокой температуры, часто свыше 2000° , при которой в большинстве случаев и работает накаливаемая нить; в то же время большинство материалов сильно ухудшает свои механические свойства даже при относительно небольшом повышении температуры.

Основными величинами, характеризующими интересующие нас здесь механические свойства, будут: во-первых, временное сопротивление разрыву, измеряемое нагрузкой, обычно в кг/мм^2 сечения, при которой происходит разрыв образца из данного материала, а во-вторых, значение относительного удлинения при разрыве, характеризующее материал с точки зрения вязкости и измеряемое обычно в процентах.

В табл. 2 даны значения временного сопротивления разрыву и относительного удлинения различных проводниковых материалов в виде твердотянутых (неотожженных) и отожженных тонких проволок.

Таблица 2

Наименование материала	Временное сопротивление разрыву материала, кг/мм^2				Относительное удлинение материала, %	
	Не отожженного при 15° до	Отожженного			Не отожженного	Отожженного до
		15°	200°	500°		
Алюминий	20	9	5	1	2	43
Вольфрам	400	40	30	15	1	—
Серебро	30	17	—	4,5	—	—
Железо	80	30	—	23	3	37
Спецстали	200	—	—	—	—	—
Медь	35	23	16	9	5	54
Молибден	250	95	—	60	—	—
Никель	80	40	35	25	2	45
Платина	34	24	—	—	—	—
Тантал	95	40	—	—	—	20
Уголь (графит)	—	до 2	—	—	—	—

Необходимо отметить, что механические свойства в сильной степени зависят от примесей и механической и термической обработки материала; частично это видно из табл. 2 при сравнении значений для неотожженных и отожженных металлов.

Холодноточенный материал имеет всегда большую прочность и меньшую вязкость, чем неочтенный, поэтому, чем меньше диаметр холодноочтенных проволок, тем больше их сопротивление разрыву.

Наиболее важным требованием к материалу наочтенного тела является требование досточной тугоплавкости.

Испускание света, так же как и электронная эмиссия, сильно возрастает с повышением температуры наочла.

Формулы, дающие зависимость испускания лучистой энергии и электронной эмиссии с 1 см^2 от температуры, следующие:

Формула Стефана-Больцмана:

$$E = \sigma T^4,$$

где E — общее количество энергии, излучаемой в 1 сек. с 1 см^2 поверхности тела;

σ — постоянная;

T — абсолютная температура.

Формула Ричардсона-Дешмана:

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

где i — удельная эмиссия, т. е. наибольший электронный ток с 1 см^2 ;

A и b — постоянные;

e — основание натуральных логарифмов;

T — абсолютная температура катода.

С повышением температуры наочла растет и коэффициент полезного действия наочленной нити, т. е. процент энергии, отдаваемой в виде света, или соответственно экономичность катода.

С этой точки зрения является весьма выгодным иметь температуру наочленного тела возможно большей, и здесь первым ограничением является температура плавления материала.

Поэтому наиболее ценным свойством материала для тела наочла является его тугоплавкость, и наиболее подходящий материал для нашей цели нужно искать среди весьма тугоплавких проводников.

В табл. 3 даны температуры плавления важнейших проводников. Кроме тугоплавкости весьма важным требованием в рассматриваемом случае является также досточно малая испаряемость материала. Действительно, одна тугоплавкость материала еще не определяет его пригодности к работе при досточно высоких температурах, хотя бы и ниже его точки плавления.

Если такой материал будет сильно испаряться, то хотя изделие из него и можно нагреть до нужной температуры, но вскоре в силу испарения произойдет разрушение наочленного тела, т. е. прибор будет иметь малый срок службы.

Если тело даже настолько массивно, что потеря материала на испарение не повлияет на его работу, то загрязнение других частей прибора испарившимся веществом может попортить прибор. Ярким примером такого рода является почернение колбы осветительной

лампы из-за испарения материала нити, приводящее к катастрофической потере светоотдачи лампы.

Некоторые материалы, представляющиеся идеальными для нашей цели в отношении тугоплавкости, например уголь, обесцениваются сильной их испаряемостью.

Сказанное относительно испаряемости еще усугубляется тем, что в большинстве случаев нить накала работает в высоком вакууме. Где это возможно, в целях уменьшения испарения материала накаливаемой нити прибор наполняют подходящим газом; такой способ впервые предложен Лентигором и применяется широко при изготовлении осветительных ламп средней и большой мощности, называемых поэтому газонаполненными.

В табл. 3 приведены данные испаряемости различных материалов.

Таблица 3

Материал	Химическое обозначение	Температура плавления в °	Температура начала заметного испарения в вакууме в °C	Скорость испарения в вакууме при 2000°C $g/cm^2 \cdot сек$
Алюминий	Al	660	900	—
Вольфрам	W	3370	2500	$2 \cdot 10^{-11}$
Железо	Fe	1530	1000	$2 \cdot 10^{-8}$
Магний	Mg	651	500	—
Медь	Cu	1083	900	$1 \cdot 10^{-2}$
Молибден	Mo	2620	2000	$5 \cdot 10^{-9}$
Никель	Ni	1452	1000	$2 \cdot 10^{-3}$
Платина	Pt	1773	1500	$1 \cdot 10^{-6}$
Тантал	Ta	2850	2300	—
Рений	Re	3000	—	—
Уголь	C	3800	2000	—

Кроме указанных требований могут быть иногда предъявлены и другие, более специальные, например в отношении коэффициента излучения, работы выхода электрона и др., но эти требования в большинстве случаев играют второстепенную роль.

Характерным является здесь отсутствие требования к устойчивости материала в отношении окисления при нагревании и других форм коррозии. В отличие от нагревателей, например, для обычных электрических печей, тела накала в электровакуумных приборах работают в весьма совершенном вакууме или в атмосфере инертных в отношении окисления газов (азот, аргон), поэтому в данном случае можно не опасаться окисления при нормальной работе прибора.

Впервые вопрос о выборе наиболее подходящего материала для тела накала возник при попытках осуществления электрической осветительной лампы накаливания в середине прошлого века.

Сначала для этой цели была предложена платина — наиболее тугоплавкий материал из доступных в то время. Однако применение платиновой нити накала явилось крайне непрактичным, так как, помимо дороговизны материала, рабочая температура такой нити не может быть взята выше 1400—1500° из-за близости температуры плавления (1773°), что сильно снижает экономичность лампы. Кроме того, при высоких температурах платина весьма мягкий и непрочный металл.

Эдиссон в 1879 г. применил в качестве накаливаемого тела угольную нить, полученную сначала обугливанием растительных волокон, а затем приготовлявшуюся искусственно. Лампы с угольной нитью накала надолго вошли в употребление. Однако и этот материал, несмотря на свои преимущества перед платиной в отношении дешевизны и более высокой температуры плавления, обладал также весьма серьезными недостатками; главнейшие из них — сильная испаряемость при температурах свыше 1500° и механическая непрочность (хрупкость). Понятно поэтому стремление применять более тугоплавкие и трудно летучие металлы.

После неудачных попыток металлизации угольных нитей дальнейшим шагом вперед явилось применение нитей из тантала, изготовленных впервые в 1904 г. фирмой Сименс в Германии.

Танталовые нити благодаря высокой температуре плавления и малой попаряемости выдерживали в лампах более высокую температуру, чем угольные, следовательно, позволяли более экономично использовать лампу, а также были более прочны. Однако и тантал не является идеальным материалом для нитей накала.

Давно было известно, что одним из наиболее тугоплавких металлов является вольфрам. Однако, несмотря на то, что металлический вольфрам был получен уже в 1786 г. (правда, в виде весьма загрязненного порошка), долгое время не было известно способов его обработки.

Еще в 1890 г. Лодыгин впервые предложил применить вольфрам для изготовления нитей осветительных ламп накаливания, однако попытки его в этом направлении нельзя назвать успешными. Было испробовано огромное количество самых разнообразных и иногда сложнейших способов приготовления достаточно прочной вольфрамовой нити и лишь к 1910 г. эту проблему удалось разрешить довольно простым способом в США, в лаборатории фирмы Джeneral Electric. С тех пор и по настоящее время можно считать вольфрам почти единственным материалом, применяющимся для тел накала и нагревателей как в осветительных лампах накаливания, так и вообще в электровакуумной технике.

Попытки применения других материалов для калящихся электродов в электровакуумных приборах, например циркония и гафния для катодов электронных ламп, окончились неудачно, проблема же применения недавно открытого рения и весьма тугоплавких карбидов пока еще не получила полного технического разрешения.

Свойства. Вольфрам в чистом виде представляет собою серовато-белый металл, довольно твердый, но хрупкий.

Как и другие металлы, вольфрам состоит из сцепленных между собой кристаллических зерен большей или меньшей величины. Отдельные цельные кристаллические зерна чистого вольфрама не имеют хрупкости, однако слабыми в этом отношении являются места соединения зерен друг с другом. Таким образом естественная хрупкость вольфрама является результатом плохого сцепления его зерен, а не хрупкости отдельных кристаллов, что доказывается изломом, идущим в этом случае всегда по линиям соединения зерен друг с другом.

Причины такой хрупкости даже очень чистых образцов вольфрама не вполне выяснены. Весьма вероятно, что плохое сцепление его зерен вызвано ничтожными прослойками примесей или газов между отдельными зернами.

Механическая прочность вольфрама очень сильно зависит от его механической обработки, влияние которой будет рассмотрено далее. Хорошо прокованный или вытянутый в проволоку вольфрам имеет удельный вес 19,3, в другом виде несколько ниже. Таким образом вольфрам принадлежит к весьма тяжелым металлам.

Вольфрам является наиболее тугоплавким из известных металлов, температура его плавления лежит около 3370°C . Испаряемость его в вакууме весьма мала и до температуры около 2000°C практически ею можно пренебречь. При температуре в 2500°C скорость испарения составляет $7 \cdot 10^{-8}$ г/см². сек. Линейный коэффициент теплового расширения составляет $44 \cdot 10^{-7}$ и значение его по сравнению с таковыми для других металлов является малой величиной.

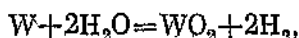
Вольфрам принадлежит к металлам с хорошей электропроводностью (см. табл. 1); он немагнитен.

Необходимо, переходя к описанию химических свойств вольфрама, прежде всего отметить его способность к окислению. В обычной температуре на воздухе при отсутствии кислотных паров и других специальных условий поверхность вольфрама остается блестящей и заметно не окисляется. Однако более тщательное исследование показывает, что на поверхности вольфрама, находящейся на воздухе, всегда имеется весьма тонкая, невидимая глазом пленка окисла.

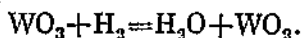
При нагревании вольфрама на воздухе до температуры около 400° на поверхности наблюдаются цвета побежалости, т. е. характерная, меняющая цвет, иногда радужная окраска металла, появляющаяся в результате интерференции света в тонкой поверхностной пленке окисла. С увеличением толщины пленки золотисто-желтый цвет меняется постепенно, переходя к фиолетово-синему.

При нагревании на воздухе до красного каления (выше 700°) на поверхности вольфрама образуется желтоватый слой триоксида вольфрама (вольфрамового ангидрида WO_3).

При нагревании вольфрама в пламени газовой горелки эти явления не так ясно выражены, так как пламя газа в различных частях показывает различные свойства (окислительные и восстановительные). Трехокись вольфрама (WO_3) представляет собой высший окисел вольфрама, так как вольфрам, находясь в шестой группе периодической системы элементов, имеет высокую положительную валентность, равную 6. Это соединение представляет собой порошок светложелтого цвета, нерастворимый в воде и летучий при температуре около 1000° . Кроме трехоксида вольфрама (WO_3), имеется низший окисел — двуокись или бурая окись вольфрама WO_2 . Этот окисел образуется при окислении вольфрама связанным кислородом (например, водяным паром при нагревании) по реакции:



а так же как продукт неполного восстановления WO_3 водородом при нагревании по реакции:



Двуокись вольфрама представляет собой вещество темногобурого цвета, летучее в вакууме при более высокой температуре, чем WO_3 . Существует еще окисел вольфрама W_2O_5 , который можно представить себе как соединение одной молекулы WO_3 и одной WO_2 . Это вещество синего цвета и получается при условиях, подобных таковым для получения WO_2 .

Трехокись вольфрама является кислотным окислом — ангидридом вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), которая является производной этого окисла и представляет собой нерастворимый в воде порошок канареечно-желтого цвета.

Кроме этой кислоты существует еще несколько вольфрамовых кислот, производных того же WO_3 , но более сложного состава. Остальные окислы не являются ангидридами и не образуют соответствующих кислот.

Соли вольфрамовой кислоты — вольфраматы — в большинстве бесцветные кристаллические вещества. Важнейшие из них: вольфрамово-кислый натрий [вольфрамат натрия (Na_2WO_4)], и аммоний [(NH_4) $_2WO_4$], растворимые в воде, и вольфрамовокислый кальций [вольфрамат кальция ($CaWO_4$)], нерастворимый в воде.

Кроме того, соответствующие соли (вольфраматы) могут давать и другие вышеуказанные, более сложные вольфрамовые кислоты. Окислы вольфрама могут быть восстановлены до металлического вольфрама нагреванием с углем или с водородом.

Вольфрам хорошо соединяется с углеродом, образуя карбиды W_2C и WC — очень твердые и хрупкие вещества с высокой температурой плавления (3150°).

Обычные кислоты: соляная (HCl), серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3) почти не действуют на вольфрам даже при нагревании.

Вольфрам разъедается царской водкой (смесь HCl с HNO_3), смесью плавиковой и азотной кислот ($HF + HNO_3$). Хорошо разъедают вольфрам окислители щелочного характера, например щелоч-

ной раствор перекиси водорода (H_2O_2), расплавленная селитра ($NaNO_3$) и т. д. Действие их основано на том, что окислитель окисляет поверхностный слой вольфрама до окиси, а присутствующая щелочь соединяется с получившейся WO_3 , образуя растворимый вольфрамат.

Металлургия вольфрама. Вольфрам относится к редким металлам, однако по распространенности в природе превосходит некоторые металлы, не считающиеся редкими, например олово и свинец.

Вольфрамовые руды встречаются в очень многих местах.

Главными рудами являются вольфрамит $FeWO_4$ (вольфрамовокислое железо) темнобурого цвета, часто с примесью марганца и пселит $CaWO_4$ (вольфрамовокислый кальций) светлого, иногда белого цвета. В СССР известно несколько месторождений вольфрамовых руд. Так как вольфрамовые руды в большинстве случаев бедны, то их обогащают, и полученный продукт называют концентратом. Дальнейшая переработка вольфрамового концентрата зависит от назначения вольфрама.

Главное количество вольфрама (свыше 90% всех добываемых концентратов) идет в настоящее время для изготовления специальных вольфрамовых сталей, особенно распространенных в инструментальном деле — сверла, резцы и т. п., содержание вольфрама в них доходит до 20%. Для изготовления таких сталей сначала готовится полуфабрикат — ферровольфрам — сплав железа и вольфрама, богатый вольфрамом (до 75%).

Основные количества концентрата идут для изготовления ферровольфрама; для этого возможно более чистый вольфраматный концентрат плавят в электрических печах с углем.

Кроме того, вольфрам иногда добавляют в сплавы и в виде порошка чистого вольфрама. Чистый вольфрам как конструктивный материал применяется в настоящее время почти исключительно в электровакуумной технике. Производство ковкого вольфрама в виде проволоки, жести и т. п. сосредоточено в большинстве случаев на комбинатах, связанных с ламповым производством.

Для изготовления ковкого вольфрама вольфраматный концентрат подвергается целому ряду обработок, главным образом химического характера, целью которых является выделение из руды химически чистой вольфрамовой кислоты (H_2WO_4). Наиболее целесообразным, повидимому, является при производстве ковкого вольфрама для электровакуумной промышленности исходить из сырой H_2WO_4 , получаемой с химических заводов.

Вольфрамовая кислота для производства ковкого вольфрама должна быть химически чистой и содержать всех примесей не свыше 0,05%, лишь в этом случае производство всех сортов вольфрама может быть вполне пригодным для электровакуумной промышленности. Кроме чистоты здесь играет роль также зернистость вольфрамовой кислоты. Осаждение ее должно производиться в совершенно определенных условиях (температура, крепость раствора, скорость осаждения и др.) для получения стандартного продукта.

Зернистость кислоты влияет на зернистость порошка металлического вольфрама, который из нее получается.

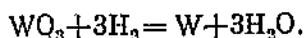
В полученную чистую вольфрамовую кислоту перед пуском ее в следующую операцию восстановления иногда добавляют различные присадки — соли тория, кремневой кислоты и др. для получения специальных сортов вольфрама (см. ниже).

Для получения металлического вольфрама из вольфрамовой кислоты применяется восстановление водородом при нагревании. При температуре свыше 700° реакция восстановления вольфрама проходит практически полностью. Реакцию можно разделить на две следующие ступени:

Равложение вольфрамовой кислоты на окись вольфрама и воду (реакция идет при температуре свыше 200°):



Восстановление вольфрама из его окиси водородом:



Так как температура восстановления лежит значительно ниже температуры плавления вольфрама, последний получается в виде порошка. Этот процесс

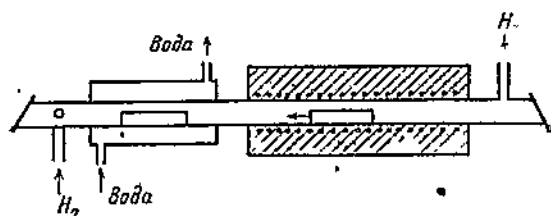


Рис. 13. Схема печи для восстановления вольфрамового порошка.

производится в горизонтальных трубчатых печах непрерывного действия (рис. 13). Такая печь состоит из железной трубы с никромовой обмоткой и соответствующей изоляцией; на часть трубы одет холодильник с проточной водой. Внутри печи от

холодильника подается водород. Вольфрамовая кислота загружается по 100 г в никелевые лодочки, продвигающиеся постепенно одна за другой со скоростью около 1 см/мин от одного конца печи к другому. Лодочки попадают в холодильник, откуда после полного охлаждения вынимаются на воздух.

Движение лодочек происходит в направлении против движения водорода в трубе, для того чтобы восстановленный вольфрам соприкасался лишь с совершенно чистым водородом, поступающим в печь и не успевшим еще загрязниться водяным паром, являющимся продуктом реакции восстановления.

На этой операции важно получить не только вполне восстановленный вольфрамовый порошок, но и не загрязнить его, поэтому здесь применяется особо чистый электролитический водород, не содержащий углеродистых примесей, особенно вредных для вольфрама. Кроме того, очень важным является зернистость получаемого вольфрамового порошка. Обычно считается необходимым иметь опре-

деленный набор зерен разной величины для успешного проведения дальнейшей термической и механической обработки.

На величину зерен вольфрама влияют температура, скорость восстановления и ряд других обстоятельств. Поэтому необходимо строго выдерживать при восстановлении температурный режим печи и т. п. Иногда в практике считают удобным вести восстановление в несколько приемов. Так, восстанавливают первый раз при температуре до 650° , получая бурую окись WO_2 , к ней прибавляют свежий WO_3 и восстанавливают еще раз при температуре около 850° , чем достигают надлежащей зернистости порошка.

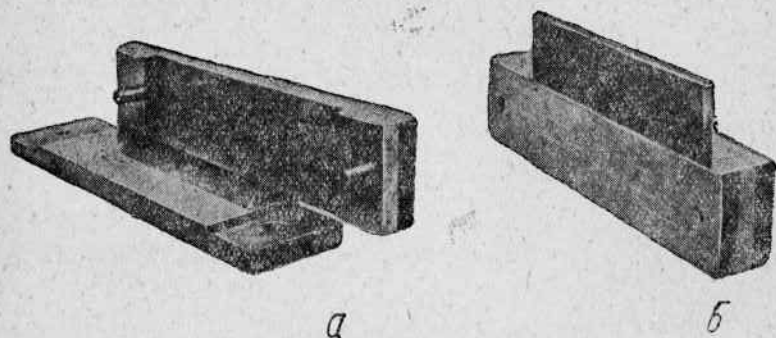


Рис. 14. Прессформа для прессования штабиков из вольфрамового порошка:

а—разобранная, б—собранная.

Полученный порошок размалывается на шаровой мельнице (для уничтожения комков) и просеивается через мелкое сито; просеянный порошок тщательно контролируется физическими и химическими способами и идет на следующую операцию прессовки.

Дальнейшая обработка вольфрамового порошка имеет целью получить вольфрам в виде сплошного куска, поддающегося ковке и могущего быть обработанным в гибкую нить, жечь и т. д.

Этот способ, как было указано выше, впервые разработан Кулиджем в 1909 г.; в настоящее время он носит название металлокерамики, так как имеет сходство с процессом изготовления фарфора и подобных масс.

Металлокерамика, как будет видно из дальнейшего, в настоящее время применена и для получения других металлов в ковком виде.

Вольфрамовый порошок прессуется в стальных прессформах (рис. 14) под давлением 1000—2000 ат на гидравлическом прессе. При этом получают стержни квадратного сечения 8×8 мм и 250 мм длиной, называемые штабиками (рис. 15). Прессованный штабик очень непрочен и рассыпается в порошок даже от прикосновения пальцем. Для упрочнения штабик, помещенный на молибденовую пластинку, подвергают спеканию в электрической трубчатой печи непрерывного действия при температуре около 1100° в течение 20 мин.

Внутрь печи пропускается совершенно чистый водород для предохранения вольфрама от окисления. Во время спекания штабик упрочняется вследствие припекания зерен вольфрама друг к другу. Такой спеченный штабик очень порист и не представляет собой сплошного куска металла. Так, чернила впитываются его поверхностью так же легко, как пропускной бумагой. Для дальнейшего уплотнения штабика производят операцию сварки.

Сварка заключается в нагревании штабика в водороде (для предохранения от окисления) почти до температуры плавления вольфрама путем пропускания электрического тока через самый штабик. Эта операция производится в специальном сварочном аппарате (рис. 16), состоящем из железного колпака с двойными стенками, между которыми циркулирует вода для охлаждения; внутри колпака

в массивных медных зажимах помещен свариваемый штабик. Нижний зажим опущен в чашку с ртутью и, таким образом, является подвижным. Ртутный контакт необходим, так как при сварке штабик сокращается в длину, и при неподвижных контактах произошел бы разрыв штабика; в настоящее время ртутные контакты заменяют пружинными. К зажимам подведены шины от трансформатора на 15 В и до 3000 А. Внутренность колпака наполняют



Рис. 15. Штабики вольфрама:

а—после прессовки,
б—после сварки.

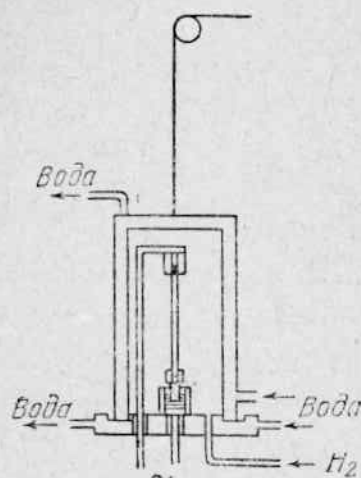


Рис. 16. Схема аппарата для сварки вольфрамовых штабиков.

водородом и через штабик пропускают электрический ток, который постепенно увеличивают. Максимальный ток сварки выбирают так, что один из штабиков данной партии доводится до плавления, а для сварки остальных выбирают ток в 90—95% от тока плавления, что соответствует температуре свыше 3000°.

Для штабиков приведенных здесь размеров ток сварки берется порядка 2500 А. Сварка продолжается от 20 до 30 мин. Во время сварки происходят рост зерен вольфрама и заполнение всех пор и пустот. При этом штабик делается сплошным и получает усадку до 15% (рис. 15, б).

Проплавление штабика нигде не допускается, так как при этом получается очень неравномерная величина зерен, которые сильно

вырастают в проплавленном участке. Из-за этих неравномерностей штабик будет трескаться при ковке. Доброкачественно сваренный штабик должен иметь равномерное зернистое строение. Сваренный штабик очень хрупок, при падении на пол разбивается на куски и не поддается холодной обработке. Хрупкость штабика зависит от вышеупомянутого свойства вольфрама, имеющего естественную зернистую структуру.

Сущность описанного здесь способа Кулпиджа состоит в том, что вольфраму придается волокнистое строение. В таком состоянии вольфрам становится все более и более гибким и прочным по мере превращения зерен в волокна. Для этой цели и производится дальнейшая механическая обработка вольфрамового штабика (ковка и волочение), требующая специальных приемов.

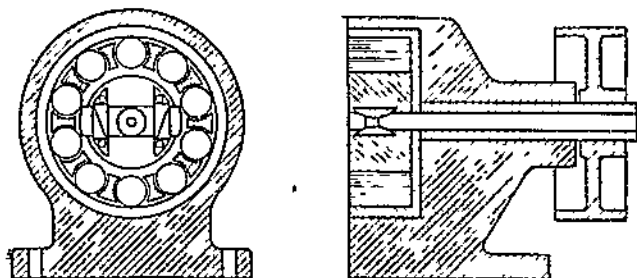


Рис. 17. Схематический разрез ротационной машины.

После сварки штабик поступает на ковку в специальной ротационной ковочной машине Дайтона (рис. 17 и 18). Принцип ее действия заключается в нанесении быстрых и равномерно распределенных ударов по штабику. Внутри неподвижного кожуха на оброте находятся ролики, расположенные по окружности.

В пространстве между роликами вращается вал с прорезью, в которой свободно сидят две плашки. Благодаря центробежной силе плашки отбрасываются в стороны, но, ударяясь о выступающие ролики, откидываются к центру, опять расходятся и т. д. На обрабатываемой к центру стороне плашек сделаны выемки по толщине обрабатываемого штабика (рис. 19).

Если в центре машины по ее оси поместить штабик и вращать вал, то штабик будет испытывать удары плашек по числу роликов машины за каждый оборот вала. При надлежащей скорости можно довести это число ударов до 10 000 в минуту.

Штабик должен коваться в горячем состоянии. Для этого он нагревается в трубчатой электропечи в атмосфере водорода (для предохранения от окисления) до 1600° и подается клещами в ковочную машину сначала одной стороной, затем другой; при этом штабик превращается из квадратного в круглый, затем идет уменьшение диаметра.

После нескольких таких проковок штабик поступает в отжиг в сварочном аппарате при 2000° , после чего ковка продолжается.

Затем ковку ведут на более легкой машине такой же конструкции, причем по мере уменьшения диаметра прутка меняют плашки.

При диаметре меньше 3 мм переходят к механической подаче прутка в машину; печь ставится прямо перед машиной. Так как вольфрам при этом может окисляться, то его смазывают аквадагом-графитом, разведенным в воде. Слой графита предохраняет пруток от окисления, а также уменьшает износ ковочных плашек.

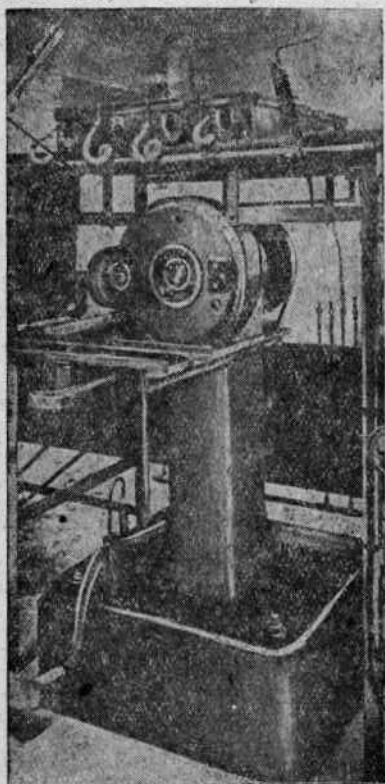


Рис. 18. Ротационная ковочная машина. Общий вид.

Ковку продолжают до диаметра около 1 мм. По мере уменьшения диаметра температура при ковке снижается постепенно до 1000° . В результатековки вольфрам уплотняется, зерна его раздробляются и постепенно принимают вытянутую форму, в особенности на последней стадии операции (рис. 20). Вольфрам постепенно теряет хрупкость и приобретает гибкость.

Если непрокованный штабик нельзя сгибать даже при нагрева-

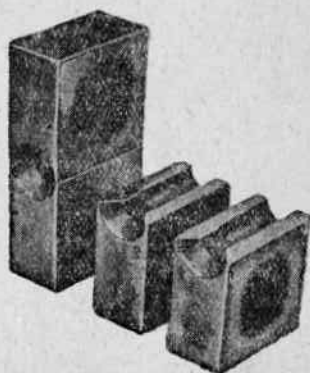


Рис. 19. Плашки для ротационной ковочной машины.

нии, то при диаметре от 3 до 4 мм вольфрам можно гнуть в нагретом докрасна состоянии (на холоду ломается), а при диаметре около 1 мм проволока сгибается и в холодном виде.

При операцииковки выявляются обычно дефекты предыдущих стадий обработки — примеси в вольфраме, неравномерность зерен штабика и другие дефекты, которые дают растрескивание штабиков при первых же ковках. Слишком низкая температураковки также ведет к растрескиванию, причем эти трещины могут обнаруживаться не сразу, а стать дефектом готовой вольфрамовой проволоки.

Кованый вольфрам имеет на поверхности следы ударов в виде легких неровностей, щербин; поверхность его имеет темный, почти черный цвет (из-за графита) и часто запачкана окисью.

После операцииковки, если нужен материал более тонкого диаметра, вольфрам поступает на волочение. Волочение производится обычным путем через глазки (дюзы, фильеры) из очень твердого материала, сверхтвердого сплава (у нас по б е д и т) или алмаза.

Волочильный станок (рис. 21 и 22) состоит из размоточной катушки, с которой вольфрам поступает в ванну с аквадагом, затем в печь (газовую или электрическую), откуда в нагретом виде идет в глазок, укрепленный на волочильной доске, и после этого наматывается на катушку.

Нагрев применяется около 1000° для проволок диаметром от 0,8 до 0,9 мм и по мере утоньшения проволоки снижается.

Волочение проволоки диаметром до 0,2 мм производят на победитовых глазках, более тонкие диаметры — на алмазах, так как при этом необходимо учитывать неточность диаметра от быстрого изнашивания победитовых глазков. Можно протягивать проволоку до диаметра 0,01 мм (10 м). По мере протяжки волокна в проволоке делаются длиннее и тоньше (рис. 23) и соответственно этому проволока при-



Рис. 20. Изменение структуры вольфрама во времяковки:

а — непрокованный штабик, б — началоковки, в — последняя стадияковки.

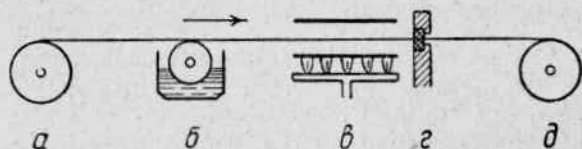


Рис. 21. Схема волочения вольфрамовой проволоки:

а — размоточная катушка, б — ванночка для смазки графитом, в — нагревательная печь, г — фильера, д — смоточная катушка.

обретает все большие и большие гибкость и прочность. Протянутая проволока имеет совершенно гладкую поверхность черного цвета (графит).

Кроме проволоки имеет некоторое значение производство вольфрамовых пластин и жести. Для этого прокованный несколько раз

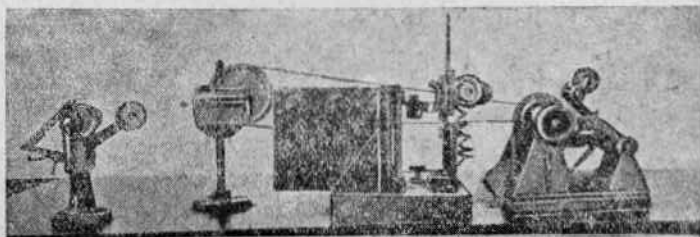


Рис. 22. Установка для вблочки тонкой вольфрамовой проволоки. Общй вид.

штабик подвергается горячей прокатке на нагретых вальцах. Таким образом можно получить жесьть до 0,1 мм. Так же, как в случае проволоки, толстые пластины хрупки, а тонкая жесьть (0,1—0,2 мм) может изгибаться на ходу.



Рис. 23. Структура вблоченой вольфрамовой проволоки.

Влияние структуры на свойства. Как было указано выше, вольфрам, имеющий зернистую структуру, свойственную для всех металлов, всегда оказывается хрупким. Однако этой хрупкостью не обладают отдельные кристаллические зерна чистого вольфрама.

Разрыв здесь всегда происходит по самому слабому месту стыка отдельных зерен — кристаллов. Вольфрам же, состоящий из одного крупного кристалла (монокристаллический), можно изготовить в виде проволоки; действительно, он оказывается гибким и более прочным. Но этот способ очень дорог и непродуцителен. Этот вопрос разрешен другим более удобным путем — приданием вольфраму волокнистого строения.

Действительно, при зернистой структуре, например, проволоки линия разрыва при изгибании может пройти по очень короткому пути между зернами (рис. 24, а), в то время как при волокнистом строении проволоки разрыв должен пройти по более сложному пути, причем нужно как бы вытянуть одни волокна из других (рис. 24, б).

Отсюда становится понятным увеличение гибкости по мере уменьшения диаметра проволоки при проковке и вблочки или уменьшения толщины жести при прокатке.

Временное сопротивление разрыву точно так же растет при этом из-за трудности вырывания одних волокон из других. О характере этого роста для вольфрама можно судить по табл. 4.

Упругость также зависит от строения проволоки. При мелкозернистой структуре вольфрамовая проволока легко провисает,

навитая из нее спираль развивается под действием собственного веса, особенно при нагревании, в то время как это провисание и развивание спирали очень мало в случае проволок монокристаллических или состоящих из нескольких больших кристаллов.

Однако материал волокнистого строения имеет слабое место, именно — возможность отделения волокон друг от друга в направлении, параллельном их длине. Это явление, вполне сходное с процессом разрушения дерева при изгибании, носит название **расщепления**.

Особенно оно проявляется при неоднократном изгибании; при этом вольфрамовый материал любого диаметра будет расщепляться.

Дефекты технологии, как то: вредные примеси, ненадлежащая зернистость, неправильная механическая обработка, могут вызвать весьма сильное расщепление уже при легкой обработке. Этот де-

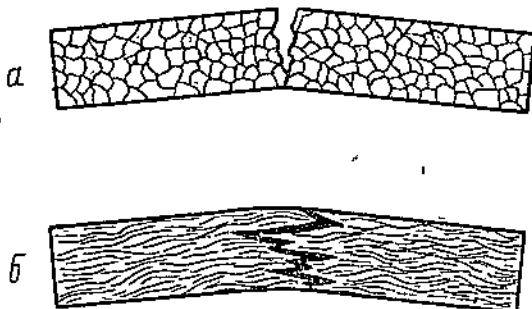


Рис. 24. Излом вольфрамовой проволоки:

а — зернистой структуры, б — волокнистой структуры.

Таблица 4

Материал (размеры в мм)	Временное сопротивление разрыву кг/мм ²
Сваренный штабик 5,1 × 63	13
Кованый Ø5,49	36
Ø3,18	75
Ø2,03	124
Волооченый Ø0,475	186
Ø0,184	239
Ø0,101	340
Ø0,029	415

фект очень часто встречается у вольфрамовой проволоки.

Подобно этому совершенно нельзя изгибать вольфрамовую жесткую по линии, параллельной направлению прокатки, из-за появления трещин, в то время как изгибание в перпендикулярном направлении не ведет к разрушению.

Такие свойства имеет вольфрамовая проволока волокнистого строения. При нагревании происходит процесс рекристаллизации, и структура

проволоки меняется. Температура, при которой начинается заметная рекристаллизация вольфрама, лежит около 1000°.

Если проволока волокнистого строения была гибкой, то после рекристаллизации она приобретает зернистое строение и становится хрупкой. Чем грубее будет структура, тем меньше будет прочность. При этом прочность может уменьшиться в десятки раз.

Особенно благоприятны условия рекристаллизации в тонких вольфрамовых нитях при их работе, например, в осветительных лампах накаливания (температура свыше 2000°). Здесь рекристаллизация может пройти так, что величина отдельных выросших зерен кристаллов будет приближаться к диаметру нити и ввиду неравномерности роста может быть в некоторых местах изменение диаметра и формы нити (рис. 25 и 26). Это очень опасное явление для накаливаемых нитей, так как такие нити легко перегорают в утоньшенных местах.

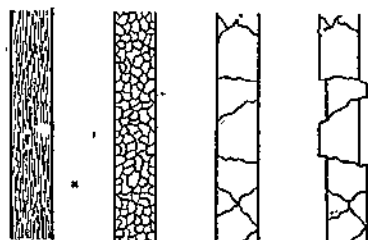


Рис. 25. Схема изменения структуры тонкой вольфрамовой проволоки при рекристаллизации.

Явлением рекристаллизации обусловлена общеизвестная хрупкость



Рис. 26. Микрофотография тонкой вольфрамовой проволоки со смещением кристаллов в результате рекристаллизации ($\times 250$).

вольфрамовых нитей, вынутых из электровакуумных приборов, бывших в употреблении. Для ослабления вредных последствий рекристаллизации в настоящее время применяются специальные сорта вольфрама с присадками.

Специальные сорта вольфрама. Как было указано выше, примеси к металлу могут действовать двояко: уменьшать скорость рекристаллизации, или увеличивать ее. Оба эти действия используются в производстве вольфрамовых нитей для электровакуумного производства.

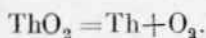
В качестве присадки, замедляющей рекристаллизацию, применяется окись тория (ThO_2). Это соединение представляет собой очень тугоплавкий, трудно летучий и химически стойкий окисел. Добавка окиси тория делается еще к чистой вольфрамовой кислоте в виде азотнокислого тория [$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$].

Далее, в процессе восстановления в вольфрамовом порошке оказывается окись тория, получающаяся в результате разложения азотнокислой соли; сама же окись тория остается неизменной при всех обработках вольфрама. В результате получается проволока, между отдельными зернами (волокнами) которой будут находиться прослойки ThO_2 . Такой сорт вольфрама называется торированным. Естественно, что прослойки ThO_2 между зернами вольфрама не будут содействовать их сцеплению, а наоборот, будут поощрять его. Поэтому обработка торированного вольфрама весьма затруднительна. Здесь больше вероятности получить брак из-за растрескивания на ковке, расщепления проволоки и т. д.

Эти трудности увеличиваются с повышением содержания окиси тория в вольфраме. Обычно вводят окиси тория в вольфрам 0,7—1%, но иногда изготовляют для специальных целей высокторированный вольфрам с содержанием ThO_2 в 2 и даже 3%.

Оксид тория, как было уже упомянуто, лежит прослойками между волокнами вольфрама в проволоке и при начале рекристаллизации мешает частицам металла, образующимся в результате распада волокон, срастаться в крупные зерна. Таким образом процесс рекристаллизации торированного вольфрама задерживается на стадии мелкозернистой структуры, но хотя нить при этом и получается все же хрупкой, особо вредные явления сильного уменьшения прочности, а также изменения сечения и формы нити, связанные с грубозернистым строением, устраняются (рис. 27). Поэтому торированный вольфрам издавна применяется, например, для тонких нитей осветительных ламп, где упомянутые выше вредные явления особо чувствительны.

Кроме того, торированный вольфрам после обработки его кратковременным нагреванием в вакууме при температуре выше 2400° показывает повышенную электронную эмиссию по сравнению с чистым вольфрамом. Это вызывается появлением небольших количеств металлического тория на поверхности нити, получающихся в результате разложения при такой температуре оксид тория по реакции:



Эта реакция ускоряется в присутствии углерода.

Такое свойство торированного вольфрама используется при изготовлении так называемого торированного и карбидированного катодов.

Другим специальным сортом вольфрама, идущим также для изготовления преимущественно тонких проволок, является так называемый кремнистый вольфрам. Кремнистый вольфрам изготавливается с присадкой одновременно окиси кремния SiO_2 — около 0,5% и окиси калия K_2O — около 0,25% в виде их химического соединения [силикат калия (K_2SiO_3)].

Эти присадки улетучиваются почти полностью во время сварки вольфрамового штатива, но структура, получающаяся в результате их действия, а также следы этих веществ, оставшиеся внутри самих волокон вольфрама, дают увеличение скорости срастания мелких зерен в крупные при рекристаллизации.

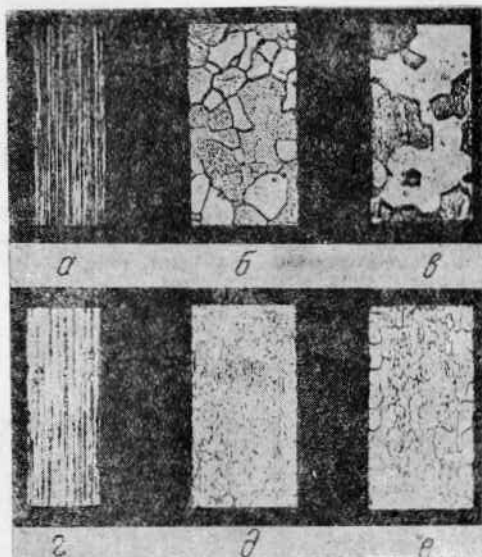


Рис. 27. Сравнительное изменение структуры при рекристаллизации чистого (а, б, в) и торированного (г, д, е) вольфрама.

Таким образом, количеством присадок и условиями нагревания можно регулировать процесс рекристаллизации для образования желательной структуры.

В данном случае получают после рекристаллизации из вольфрамовой нити обычного волокнистого строения нить, построенную из ряда крупных, ровно разросшихся кристаллов, длина которых в несколько раз больше диаметра нити, сцепленных очень прочно друг с другом (так называемое зубчатое зацепление; рис. 28). Эта

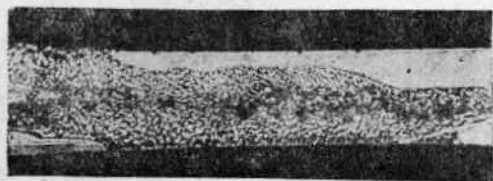


Рис. 28. Зубчатое сцепление кристаллов в проволоке непровисающего вольфрама после рекристаллизации ($\times 450$).

структура особенно благоприятна в случае изготовления спиральных нитей, так как при подобной рекристаллизации целые витки спирали оказываются состоящими из одного кристалла (рис. 29), что сильно увеличивает прочность и упругость спирали и не дает ей провисать при нагревании. Поэтому такой вольфрам называется также непровисающим.

Существуют сорта непровисающего вольфрама, имеющие другие присадки, кроме кремнещелочной.



Рис. 29. Спираль из непровисающего вольфрама после рекристаллизации ($\times 100$).

Московский Электрокомбинат производит вольфрам как кремнистый непровисающий (марка РК), так и торированный (марка РТ).

Применение вольфрама. Вне электровакуумного производства вольфрам в чистом виде почти не находит применения.

Можно указать лишь на применение вольфрамовых контактов в бобиных для зажигания двигателей внутреннего сгорания.

Большое значение имеют в настоящее время сплавы, содержащие вольфрам. О вольфрамовых инструментальных сталях уже было упомянуто. Кроме того, вольфрам идет на изготовление так называемых сверхтвердых сплавов. Здесь используется большая твердость карбида вольфрама. Карбид вольфрама очень хрупок, поэтому его берут в виде порошка и цементируют твердым металлом, взятым также в виде порошка, например кобальтом. Эту смесь спрессовывают, подвергают сварке; полученный металл может применяться для изготовления резцов, штампов, дюз и т. д. Подобный материал, изготовленный в СССР, называется п о б е д и т о м.

Некоторое значение имеет также материал, полученный или пропиткой расплавленной медью спрессованного вольфрамового штабика, или спрессовыванием порошков вольфрама и меди с последующим спеканием. Этот материал называется эльконайтом. Благодаря значительной твердости и электропроводности он применяется для изготовления электродов для контактной точечной или шовной электросварки.

Наибольшие количества чистого вольфрама идут для нужд электровакуумного производства. Как уже было указано, в основном вольфрам применяется для тел накала.

Тонкая вольфрамовая проволока (диаметром от 10 до 100 μ) идет главным образом для изготовления нитей осветительных ламп накаливания.

Здесь применяется либо торированный вольфрам, либо, особенно для ламп со спирализованным телом накала, непровисающий вольфрам. Для мощных осветительных ламп применяется толстая вольфрамовая проволока диаметром до 2 мм и выше (рис. 30).

Тонкий торированный вольфрам идет для сердечников бариевых катодов, для торированных и карбидированных катодов электронных ламп.

Вольфрамовая проволока в виде петель, зигзагов и бифилярных и простых спиралей применяется для подогревателей оксидных катодов с косвенным подогревом в радиолампах и некоторых газовых приборах; она применяется также для катодов генераторных электронных ламп средней и большой мощности и рентгеновских трубок. Из вольфрамовой же проволоки изготавливаются сетки некоторых генераторных ламп. Вольфрамовые пластинки, впаянные в медь, применяются в качестве зеркал анодов рентгеновских трубок.

Из вольфрамовой жести делают аноды высоковольтных выпрямителей — кенотронов и некоторых генераторных ламп.

Вольфрамовые стержни применяются в качестве вводов для впайки в приборы из специальных сортов стекла — вольфрамового, кварцевого и др. Лишь в очень немногих типах современных электровакуумных приборов не используется вольфрам в том или ином виде.

Кроме чистого вольфрама в настоящее время в электровакуумной технике имеют применение сплавы вольфрама с молибденом, содержащие от 20 до 50% W. Из этих сплавов делают нагревательные спирали для оксидных катодов косвенного подогрева.

Применение этих сплавов представляет здесь некоторые преимущества перед применением вольфрама из-за большего удельного

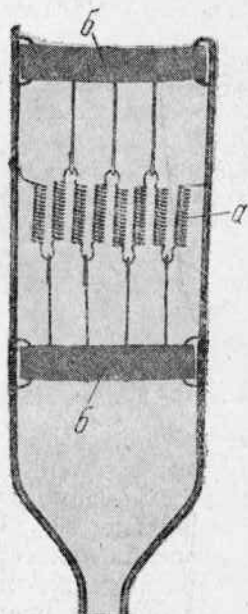


Рис. 30. Внутренняя арматура мощной (5 kw) проекционной лампы:

а — вольфрамовая спираль,
б — керамические изоляторы.

электрического сопротивления их и меньшей жесткости, облегчающей навивку спиралей.

Обработка вольфрама в электровакуумном производстве. В электровакуумное производство вольфрам поступает в виде тонкой проволоки на катушках, более толстой (от 0,5 мм и выше) в виде мотков-бухт, прутков (диаметром 2 мм и выше), пластин и жести.

Весь этот вольфрам с поверхности покрыт оксидами, в большинстве случаев (прутки и проволока) смешанными с графитом, поэтому поверхность вольфрама имеет черный цвет, нехарактерный для чистого металла. Так как при применении вольфрама в электровакуумных приборах он будет нагреваться, то окислы и графит бу-

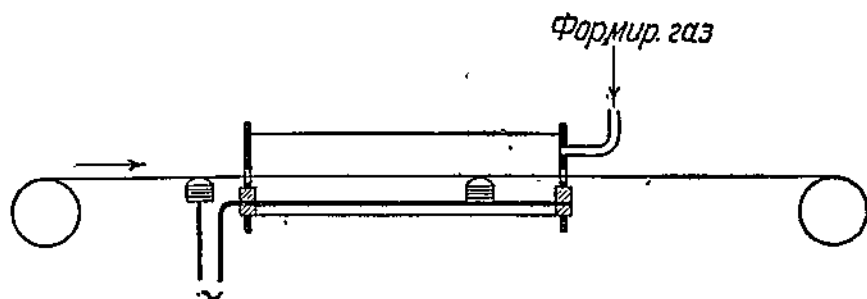


Рис. 31. Схема устройства для отжига вольфрамовой нити:

дут улетучиваться и загрязнять стеклянную колбу изделия, а также внутренние части его. Кроме того, в присутствии графита на поверхности вольфрамового катода электронная эмиссия понижается в несколько раз. Поэтому очистка вольфрама от поверхностных загрязнений является наиболее важной операцией обработки его на электровакуумном производстве.

Эта очистка производится в основном двумя главнейшими способами: отжигом в формовочном газе (формир-газ, препарировочный газ — смесь около 80% азота и 20% водорода) или чистом водороде или путем химического (иногда электрохимического) травления.

Отжиг в формовочном газе производится главным образом для очистки тонких проволок. Очищаемая проволока пропускается через наполненный формовочным газом или водородом цилиндр, в котором установлены два контакта (ртутные или проволочные) (рис. 31). Нить, проходя через цилиндр, накаливается электрическим током между контактами до температуры свыше 1000° и при этом очищается от поверхностных загрязнений. Окислы вольфрама частично испаряются, частично восстанавливаются водородом, а графит удаляется с нити.

Иногда перед пропусканьем через цилиндр с водородом проволоку нагревают на воздухе до слабокрасного каления; при этом поверхностная пленка окисляется, разрыхляется и при нагреве в H_2 легче удаляется. Такой отжиг должен производиться очень осторожно, так как вольфрам при высоких температурах легко рекристаллизуется и, следовательно, становится хрупким. Поэтому необходимо

строго подбирать температуру и скорость отжига. Состав формовочного газа и содержание влаги в нем также имеют значение; для различных сортов отжигаемого вольфрама подбираются разные составы.

Иногда во время отжига в формовочном газе или в водороде ведется и формовка вольфрама, т. е. придание ему определенной формы, например в виде петли, зигзагов и пр. Для этого применяются специальные аппараты.

Вольфрам диаметром выше 0,1 мм трудно поддается очистке отжигом описанным непрерывным способом, и здесь, так же как и для более массивных вольфрамовых изделий, применяются в большинстве случаев химические способы очистки.

Особо следует остановиться на обработке и очистке спиралей для осветительных ламп накаливания. Неочищенный вольфрам навивается на стальную или бронзовую проволоку подходящего диаметра. Затем этот сердечник с навитым вольфрамом слегка нагревается на воздухе или в формовочном газе (для того, чтобы вольфрам не скопился по сердечнику и не развился) и нарезается на куски нужной длины. После этого сердечник вытравливается обычно азотной кислотой (HNO_3), которая на вольфрам не действует; полученные спирали кипятятся в растворе щелочи NaOH для удаления остатков кислоты, а также снятия окислов с вольфрама, промываются водой, спиртом, сушатся и подвергаются отжигу в формовочном газе при температуре 1100° в печи непрерывного действия, совершенно подобной печи восстановления вольфрамового порошка азотной кислотой.

Химических способов очистки вольфрама предложено очень много. Из непрерывных способов, применяемых для проволок, наиболее удобный заключается в последовательном пропускании проволоки через печь с температурой 400° для легкого окисления поверхности, через ванну с хромовой смесью (смесь растворов H_2SO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воде) и через расплавленный едкий кали (KOH) при 320° с последующим промыванием водой.

Электрохимический способ очистки применяется к целым изделиям, например вольфрамовым катодам, сеткам, и состоит в том, что изделие подвергают действию постоянного (делают анодом) или переменного тока в щелочном растворе (NaOH , Na_2CO_3 и другие соли натрия). При этом поверхностный слой, содержащий загрязнения, растворяется, и в зависимости от условий электролиза (состав раствора, плотность тока, температура) можно получить блестящую, либо, наоборот, матовую и даже разрыхленную поверхность.

Распространен также способ очистки массивных изделий из вольфрама путем травления в расплавленной селитре NaNO_3 (иногда в смеси с NaNO_2) при температуре около 350°C . Здесь происходят сильное окисление вольфрама кислородом селитры и растворение получившейся окиси вольфрама в расплавленной массе. При этом процессе вольфрам во время такого травления может разогреваться докрасна. Этот способ прост, но при нем теряется много вольфрама, и изделие становится тоньше.

Вольфрам плохо сваривается контактной точечной сваркой из-за большой электропроводности, окисляемо ти и способности делаться хрупким при нагревании.

Кроме чисто механических способов скрепления (связывание, склепка и т. д.) здесь может применяться для крупных изделий (катоды мощных генераторных ламп) сварка атомным водородом в так называемой горелке Ленгмюра.

В этой горелке струя водорода H_2 пропускается через вольтову дугу, зажигаемую между двумя вольфрамовыми электродами (рис. 32); при этом молекулярный водород, попадая в зону очень

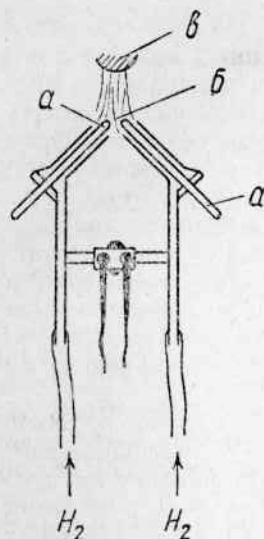


Рис. 32. Схема атомно-водородной дуги Ленгмюра:

а—вольфрамовые электроды, б—вольтова дуга, в—свариваемый предмет.

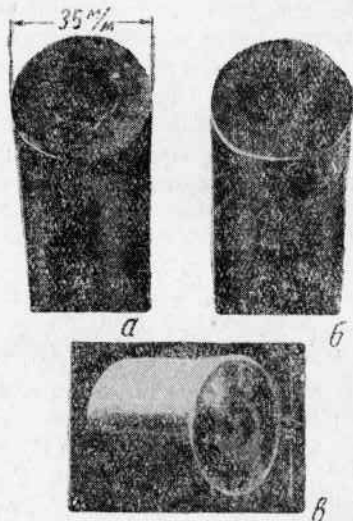


Рис. 33. Вольфрамовые зеркала в анодах рентгеновских трубок:

а—диск вольфрама после заливки в медь, б—обработанный готовый анод с вольфрамовым диском, в—анод с вольфрамовым кольцом (для трубки с вращающимся анодом).

высокой температуры (свыше $3500^{\circ}C$), расщепляется на атомы по реакции $H_2 = 2H$, с затратой очень большого количества теплоты от вольтовой дуги. На пути струи водорода, выходящей из вольтовой дуги и содержащей атомный водород, ставится свариваемое изделие.

Атомный водород, соприкасаясь с поверхностью металла, опять превращается в молекулярный, так как эта поверхность служит катализатором для реакции: $2H = H_2$. При этом выделяется обратно то большое количество теплоты, которое было поглощено ранее; так как это выделение происходит на самой поверхности металла, то металл, даже вольфрам, легко плавится. Этот способ применяется сейчас для различных видов сварки металлов, он очень чист, металл при этом не окисляется, так как находится все время в атмосфере водорода.

Спаивание вольфрама с другими металлами также затруднительно. Так, на воздухе не удастся достаточно хорошо впаять вольфрамовую пластинку — зеркало в медный анод рентгеновской трубки (рис. 33), так как вольфрам успевает окисляться и получаются пузырьки из-за плохого прилегания к меди (окисленная поверхность вольфрама не смачивается расплавленной медью). Эту операцию приходится производить в вакуумной печи, заливая вольфрамовое зеркало расплавленной медью.

Штамповка изделий из листового вольфрама может производиться лишь в горячем состоянии, на холоду такой вольфрам ломается.

Глава 2

МАТЕРИАЛЫ ГОРЯЧЕЙ АРМАТУРЫ

Помимо тела накала, которое для исполнения своих рабочих функций должно быть обязательно накалиено до строго определенной температуры, почти в каждом электровакуумном приборе есть части, нагретое состояние которых не является их непременной функцией, но которые тем не менее могут косвенным путем нагреваться до более или менее высокой температуры во время работы прибора. Это нагревание может происходить или путем передачи теплоты от тела накала, или от ударов электронов, как например, в большинстве электронных приборов.

Такие части электровакуумных приборов называются горячей арматурой. Сюда относятся крючки, поддерживающие нить в осветительных лампах накаливания, аноды и сетки электронных ламп и т. д. Требования, предъявляемые к таким материалам, прежде всего касаются их механических свойств.

Помимо обычной прочности (по возможности и в нагретом состоянии, что важно, например, для крючков в осветительных лампах или тонких сеток в электронных лампах) здесь предъявляются особые требования в отношении удобства механической обработки — штамповки, навивки, сварки и т. п.

Горячая арматура конструктивно весьма сложна и должна подвергаться многочисленным операциям механической обработки. Поэтому здесь наиболее пригодны материалы гибкие, пластичные, хорошо сваривающиеся и имеющие достаточные прочность и упругость.

В силу того, что горячая арматура не накаливается до такой степени, как тела накала, здесь не требуется особой тугоплавкости материала, однако высокая температура плавления и здесь представляет известные выгоды. Во-первых, всегда полезно иметь запас тугоплавкости на случай возможного, хотя бы кратковременного повышения температуры в ненормально жестком режиме работы

прибора. Во-вторых, выгодно иметь возможность высокого нагревания арматуры во время откачки лампы для лучшего удаления газов. Те же требования предъявляются к материалам арматуры и в отношении испаряемости.

Однако тугоплавкость и трудная испаряемость не являются здесь, в отличие от тела накала, свойствами, вполне определяющими выбор материала.

Части, относящиеся к горячей арматуре, составляют в большинстве случаев главную массу металла в лампе, поэтому необходимо особо заботиться о возможности их обезгаживания. Удаление газов здесь необходимо тщательное, так как эти части могут в некоторые моменты работы быть нагретыми, а нагревание, как известно, вызывает выделение заключенных в металле газов. Отсюда следует весьма важное требование к материалам, заключающееся в легкости удаления газов.

Это означает, что если данный материал содержит газы (что всегда бывает), могущие из него выделиться при нагревании в вакууме, то при нагреве до температуры плавления материала газы должны выделиться по возможности полностью за короткое время, около нескольких минут (при не слишком большой толщине материала изделия).

Обычно говорят о хороших или плохих вакуумных свойствах материала, подразумевая под этим ту или иную легкость его обезгаживания.

Наконец, при выборе материала для горячей арматуры важен и так называемый коэффициент лучеспускания поверхности материала. При нагревании в вакууме какого-либо электрода балласта теплоты в нем будет складываться из теплоты, которую он получает (любым путем), и теплоты, которую он отдает.

При этом отдача теплоты происходит преимущественно путем лучеспускания. По закону Стефана с 1 см^2 поверхности тела максимально возможное излучение при абсолютной температуре T определяется количеством лучистой энергии $E = \sigma T^4$, где σ — коэффициент, зависящий от поверхности и для предельного случая равный $5,73 \cdot 10^{-12}$, если энергия выражается в ваттах с 1 см^2 поверхности в секунду.

Тело, для которого справедлив такой предельный случай и для которого закон Стефана строго верен, называется а б с о л ю т н о ч ё р н ы м т е л о м. Для огромного большинства случаев всякое отклонение от свойств абсолютно черного тела связано с уменьшением способности излучать энергию. Поэтому очень часто выражают меру этой способности через отношение количества энергии, излучаемой единицей поверхности данного тела, к таковому для абсолютно черного тела и полученное число (почти всегда < 1) называют обычно к о э ф ф и ц и е н т о м и з л у ч е н и я. Коэффициент излучения может меняться во много раз при переходе от одной поверхности к другой.

Как правило, коэффициент излучения больше у темноокрашенных, матовых поверхностей и в случае совершенно черных тел (например

сажа, уголь) приближается к единице, т. е. эти поверхности почти подобны поверхности абсолютно черного тела, так как они излучают максимальные количества энергии.

Как видно из закона Стефана, который при соответствующей замене коэффициента ϵ приближенно верен и для тел, отличающихся от абсолютно черного, излученная энергия очень быстро растет с температурой.

Для нашего случая — электрода, находящегося в вакууме в устойчивом режиме работы, — количество полученной энергии должно быть равно излучаемой энергии, и для того чтобы излучить определенное количество энергии, электрод должен нагреться до определенной температуры, определяемой законом Стефана. Чем больше коэффициент излучения поверхности, тем большее количество энергии будет излучаться электродом при неизменной температуре.

Следовательно, при сравнении двух электродов, получающих одинаковое количество энергии и имеющих одинаковые размеры, но обладающих разным коэффициентом излучения поверхности, мы обнаружим, что температура будет выше у того, который имеет меньший коэффициент излучения, и наоборот. Применяя этот вывод к условиям работы материала электрода в лампе, можно установить, что в этом случае выгодно иметь материал с возможно большим коэффициентом излучения. Такой материал выдержит большую нагрузку, не перегреваясь, и позволит уменьшить размеры прибора. С этой точки зрения особенно выгодно применение угля и угольного покрытия поверхности металлов, которое в настоящее время получило широкое распространение.

Можно сравнивать количества энергии, излученные 1 см² поверхности различных материалов при различных температурах, и, имея допустимую в продолжительной работе температуру разогрева для данного материала, можно получить значения нагрузки на 1 см² электродов из разных материалов.

Такие величины даны в табл. 5.

Таблица 5

Наименование материала	Коэффициент излучения при 600°С	Рабочая нагрузка W/см ² в случае применения как материала анода	Рабочая температура (в °С) в случае применения как материала анода
Молибден блестящий	0,08	1,0	800
Тантал блестящий	0,09	1,5	900
Никель блестящий	0,08	0,4	600
Никель матированный	0,25	0,9	600
Никель карбонизированный матовый	0,35	1,8	450
Графит гладкий	0,85	1,5	450

Для арматуры первых электронных ламп применялась платина, которая из-за дороговизны не получила распространения в данном производстве. Поэтому были подысканы другие материалы, пригодные для этой цели и менее дорогие.

В настоящее время основными материалами для горячей арматуры являются молибден, тантал и никель.

В последнее время приобрели большое значение угольные графитированные электроды.

Другие материалы для горячей арматуры применяются реже, однако в последнее время здесь пытаются применить железо, прежде применявшееся лишь для холодной и внешней арматуры.

МОЛИБДЕН

Свойства. По внешнему виду молибден в чистом виде, как и вольфрам, серовато-белого цвета. Механические свойства молибдена также близки к свойствам вольфрама. Но молибден при рекристаллизации сохраняет большую прочность.

Удельный вес прокованного или протянутого молибдена равен 10,2. Температура плавления 2620° . Испаряемость в вакууме значительно больше, чем у вольфрама, и хорошо заметна уже при 2000° . Линейный коэффициент теплового расширения при 25° равен $47 \cdot 10^{-7}$, т. е. близок к таковому для вольфрама.

Молибден принадлежит к металлам с хорошей электропроводностью (см. табл. 1) и является немагнитным материалом. Химические свойства молибдена весьма близки к свойствам вольфрама.

Как и вольфрам, молибден, не окисляясь заметно на воздухе при обычной температуре, при нагревании дает пленку окислов, из которых важнейший — молибденовый ангидрид MoO_3 , серого цвета, весьма летучий. Уже при нагревании до 800° на воздухе он улетает, поэтому кусок молибдена, нагретый на воздухе докрасна, дымит (отличие от вольфрама).

В остальном об окислении молибдена можно сказать то же, что и о вольфраме.

Производной молибденового ангидрида MoO_3 является молибденовая кислота (H_2MoO_4) — вещество белого, слегка зеленоватого цвета, растворимое в воде. Эта кислота дает соли, например, молибденовокислый аммоний $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$, растворимый в воде. Отношение к углероду такое же, как у вольфрама.

Молибден, в отличие от вольфрама, подвергается действию кислот — соляной (HCl) и серной (H_2SO_4) при нагревании и особенно азотной (HNO_3) на холоду. Растворение в HNO_3 также используется для распознавания молибдена от вольфрама.

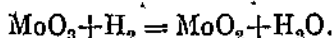
Окислители щелочного характера ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$, NaNO_3) действуют так же, как и на вольфрам.

Производство ковкого молибдена. Молибденовые руды встречаются в природе реже, чем вольфрамовые, главнейшая из них — молибденит или молибденовый блеск MoS_2 , — минерал, похожий на графит. Из молибденовой руды путем сложной химической обработки извлекают чистую молибденовую кислоту.

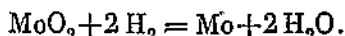
Полученный продукт не должен содержать окислов железа и кремния в сумме более 0,03%, в противном случае молибден будет хрупким.

Молибденовую кислоту восстанавливают до металлического порошка в водороде, в печах непрерывного действия, уже описанных при обработке вольфрама. Восстановление может вестись, например, в три приема последовательно: при 500, 900 и 1050°.

В первую стадию идет восстановление до MoO_2 по реакции



Во вторую и третью стадии



Полученный порошок металлического молибдена размалывается, просеивается и должен иметь размер зерен около четырех микрон.

Дальнейшая обработка молибдена вполне подобна описанной выше обработке вольфрама, поэтому здесь будут указаны лишь различия в них.

Молибденовый порошок прессуется в штабик $12 \times 12 \times 275$ мм под давлением около 2000 кг/см².

Спекание ведется, как и вольфрама, при 1400°.

Сварка производится подобно сварке вольфрамовых штабиков в течение от 20 до 30 мин. током в 85% от тока плавления (для штабика указанных размеров около 2400 А).

Штабик садится в длину до 20% и делается блестящим и белым. Ковка молибдена, так же как и ковка вольфрама, производится на ротационных ковочных машинах с числом ударов до 8000 в минуту. Перед первой ковкой штабик нагревается до 1450°; далее температура снижается.

Послековки следует протяжка, совершенно подобно вольфрамовой проволоке. Обычно тянут молибденовую проволоку не тоньше 30—40 м, так как она не идет на нити накала.

Большие количества молибдена перерабатываются на молибденовую жечь. Она получается, подобно вольфрамовой, прокаткой штабика в горячем состоянии.

Как и вольфрам, молибден смазывается во время обработки аквадагом-графитом.

Тянутый и катаный молибден, как и вольфрам, имеет волокнистую структуру.

При рекристаллизации происходит уменьшение прочности и появляется хрупкость, но не в такой степени, как у вольфрама. Так как из молибдена, как правило, не делают накаливаемых нитей в лампах, то обычно изготавливают лишь чистый молибден, без присадок.

Лишь очень редко применяется торированный молибден, идущий на катоды газовых приборов.

Молибденовая жечь прочна при изгибе поперек волокон, но дает трещины при изгибе вдоль волокон.

Применение молибдена. Наибольшие количества молибдена потребляются в виде сплавов, из которых главное значение имеют молибденовые стали.

В чистом виде молибден применяется только в электровакуумной технике. Здесь молибденовая проволока применяется для крючков, поддерживающих нить в осветительных лампах накаливания, благодаря своей тугоплавкости и прочности при нагревании (рис. 34).

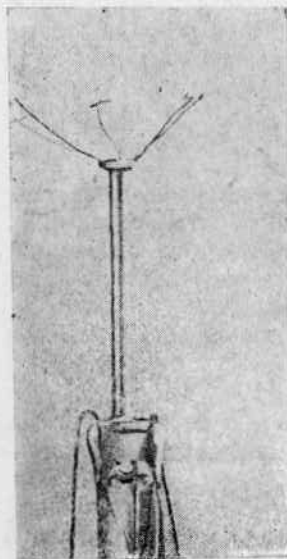


Рис. 34. Молибденовые крючки для поддержания спирали в осветительной лампе.

Благодаря жесткости и прочности молибденовая проволока применяется для изготовления сеток в большинстве электронных ламп.

Молибденовые прутки могут впаиваться в специальное «молибденовое» стекло и служат для ввода тока в электровакуумные приборы.

Молибденовая жечь (0,1—0,2 мм) идет для изготовления анодов генераторных ламп и вакуумных выпрямителей-кенотронов.

Молибденовые пластинки иногда применяются как зеркала анодов в рентгеновских трубках.

О сплавах молибдена с вольфрамом было указано выше (см. раздел «Вольфрам»).

Обработка молибдена в электровакуумном производстве. В электровакуумном производстве обработка молибдена сводится главным образом к очистке его от поверхностных загрязнений. Молибденовая проволока, как и вольфрамовая, очищается отжигом в формовочном газе или в водороде или химическим травлением. Массивные предметы могут

чиститься механически, например пескоструйкой или травиться в расплавленной селитре. Большое значение имеет здесь электролитический способ очистки. Этим способом обычно чистят подготовленную к сборке арматуру — аноды, сетки крупных приборов, главным образом генераторных ламп.

Способ очистки состоит в том, что очищенная молибденовая деталь опускается в раствор серной кислоты H_2SO_4 (1 : 1) и присоединяется к аноду источника постоянного тока. В той же ванне имеется катод, обычно в форме цилиндра из меди или молибдена. Через ванну пропускается электрический ток большой силы (1 А на 1 см² поверхности анода) в течение 1—2 мин. При этом происходит равномерное травление поверхности молибдена серной кислотой. Поверхностный слой, содержащий загрязнения, сходит, и поверхность молибдена делается светлой, блестящей или матовой в зависимости от структуры металла и от плотности тока. После этого деталь тщательно промывается в горячей или холодной воде, споласкивается спиртом и сушится.

После химической очистки молибден отжигают в атмосфере водорода в печах особой конструкции (см. «отжиг никеля в водороде» стр. 57) при температуре от 600 до 800° в продолжение нескольких минут. При этом молибден окончательно освобождается от окислов, так как водород их восстанавливает, например $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Однако, особенно в изделиях из тонкой проволоки, нужно опасаться появления хрупкости в результате рекристаллизации, если температура и время отжига слишком велики.

Совершенно чистый с поверхности молибден хорошо освобождается от газов сильным нагреванием в вакууме, причем не получается заметного испарения (до температуры порядка 2000°). Однако загрязнения вызывают образование летучих соединений молибдена (главным образом окислов), которые образуют налеты на стенках лампы. Эти налеты поглощают газы и затем понемногу отдают их во время работы лампы (то же самое происходит и с налетами большинства других металлов и их соединений). Поэтому, например в генераторных лампах, где нужна особенная тщательность обезгаживания, никаких загрязнений на молибдене не допускается. После химической чистки и особенно после отжига в водороде к деталям не прикасаются руками, завертывают их в чистую бумагу, тщательно оберегают от пыли и вообще строго придерживаются так называемой «вакуумной гигиены».

Молибден плохо сваривается контактной точечной сваркой из-за большой электропроводности и окисляемости. Если же и удастся при применении весьма сильного тока сварить два куса молибдена друг с другом, то место сварки получается очень непрочным, так как молибден в этом месте успевает рекристаллизироваться при нагревании и становится очень хрупким. Особенно это относится к молибденовой жести. Контактная сварка молибдена с молибденом возможна лишь при помощи прокладок (никеля и тантала), в большинстве же случаев для соединений молибдена применяют механическое крепление (клемку, связку и др. (рис. 35).

С никелем молибден сваривается хорошо: удастся также приваривать тонкую молибденовую проволоку к молибденовым же пруткам, но не вполне надежно. После такой сварки на молибдене часто остаются следы меди от электродов, которые необходимо удалить травлением в HNO_3 так, чтобы сам молибден не пострадал.

Иногда применяют сварку в дуге Ленгмюра, но лишь для массивных деталей. В остальном молибден обрабатывается как и вольфрам.

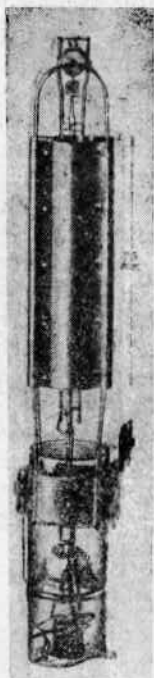


Рис. 35. Ножка генераторной лампы с молибденовым анодом, шитым из двух половин при помощи пробивания сквозных дыр.

ТАНТАЛ

Свойства. Тантал представляет собой в совершенно чистом виде белый металл, обладающий ковкостью и тягучестью и, в отличие от вольфрама и молибдена, не обладающий естественной хрупкостью даже в сплавленном виде. Однако малейшие примеси (особенно углерода) делают тантал весьма хрупким.

Механическая прочность зависит от обработки, и для тянутой проволоки сопротивление разрыву может достигать 90 кг/мм^2 .

Удельный вес плавленного тантала равен 16,6, холоднообработанного — до 17,0. Температура плавления 2850° . Таким образом по тугоплавкости тантал стоит между вольфрамом и молибденом.

Испаряемость в вакууме также имеет значение среднее между таковыми для вольфрама и молибдена.

Линейный коэффициент теплового расширения $\alpha = 65 \cdot 10^{-7}$. Удельное сопротивление тантала высокое: $14,6 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \text{ см}$ при нуле градусов (см. табл. 1).

Как вольфрам и молибден, тантал немагнитен.

Тантал — химически стойкий металл, при обычной температуре не окисляется, начинает заметно окисляться лишь при нагревании до красного каления. При этом поверхность металла покрывается пленкой белой окиси Ta_2O_5 , чрезвычайно тугоплавкой и трудно летучей (в отличие от окислов вольфрама и молибдена).

Пятиокись тантала, или танталовый ангидрид, дает производное — танталовую кислоту (HTaO_3), которая дает соли-танталаты, например танталат натрия (NaTaO_3) и др.

Танталовая кислота представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде. В отличие от кислородных соединений вольфрама и молибдена танталовый ангидрид и танталовая кислота не могут быть восстановлены водородом до чистого металлического тантала.

Для восстановления металлического тантала приходится применять более сильные восстановители, например металлический натрий.

Тантал хорошо соединяется с углеродом, образуя карбид TaC — очень твердое и хрупкое вещество, наиболее тугоплавкое из всех известных веществ (температура плавления 4150°C).

Из кислот на тантал действует лишь плавиковая кислота HF , и более сильно — смесь ее с азотной кислотой HNO_3 . В общем в отношении кислот тантал напоминает платину и иногда заменяет ее. Щелочи действуют на тантал при нагревании.

Для тантала характерно его отношение к наиболее часто встречающимся газам. Как уже было указано, тантал при нагревании хорошо соединяется с кислородом, связывая его в очень прочную окись Ta_2O_5 . Тантал дает прочное соединение и с азотом, также поглощая его при нагревании. Получающийся азотистый тантал (нитрид тантала) TaN — тугоплавкое и химически стойкое вещество. Особенный интерес представляет отношение тантала к водороду. При обычной температуре тантал не поглощает водород, но при нагревании до красного каления ($>700^\circ$) происходит химическая реакция соеди-

нения с образованием водородистого тантала TaH_5 . При этом тантал может поглотить до 740 объемов водорода и становится хрупким.

При нагревании в вакууме водородистый тантал постепенно равлагается, причем, чем выше температура, тем меньше водорода остается в тантале прочно связанным.

Таким образом содержание водорода в тантале тем меньше, чем выше температура, до которой он нагревался в вакууме.

Такой обезгаженный тантал при нагревании до более низкой температуры, чем температура обезгаживания, в присутствии водорода будет его поглощать. При температуре 700° и выше это поглощение будет происходить с заметно увеличивающейся скоростью. Свойство тантала поглощать при нагревании кислород, азот, водород и большинство их газообразных соединений, не давая при этом летучих соединений, широко используется в электровакуумной технике.

Металлургия тантала. Тантал относится к весьма редким металлам. Руды его мало распространены. Главнейшей рудой является танталит $Fe(TaO_3)_2$; при значительной примеси ниобия (колумбия) танталит переходит в колумбит.

Основные месторождения танталита разрабатываются в Америке и в Австралии. В СССР в настоящее время также добываются руды тантала.

Из танталовой руды путем весьма сложной и дорогой химической обработки получают фторотанталат (K_2TaF_7), из которого затем путем восстановления металлическим натрием получают порошок совершенно чистого металлического тантала.

Танталовый порошок прессуется в штабики $20 \times 20 \times 500$ мм (около 2 кг) под давлением около 5000 кг/см^2 . Получаются вполне прочные штабики, которые режутся на две части и поступают в термическую обработку (спекание и сварка).

Нагревание тантала можно производить только в вакуумных печах, так как обычно применяемая в подобных случаях водородная атмосфера непригодна из-за образования химического соединения — водородистого тантала.

Прежде всего штабик подвергается спеканию при нагреве до 900° в вакуумной никромовой печи. При этом из штабика удаляется главная масса газов, могущих повредить ему при следующей операции сварки. После спекания штабики не следует хранить на воздухе.

Следующей операцией является сварка. Она совершенно подобна в принципе сварке вольфрамовых и молибденовых штабиков. Нагрев производится путем пропуска электрического тока через штабики, находящиеся под колпаком в вакууме. Сначала штабик нагревают до 900° (при этом улетучиваются газы и щелочные соединения), затем — ступенями до $1500\text{--}1600^\circ$, $1800\text{--}2200^\circ$ (удаляются окислы тантала), и, наконец, выдерживают при температуре около 2700° (93% от тока плавления), до того чтобы давление газов под колпаком стало меньше $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Весь процесс сварки длится около двух суток. Сваренный штабик довольно плотен и нехрупок.

Далее штабик поступает на ковку. Ковка производится на обычном рессорном молоте, без нагревания. Послековки штабик идет опять в сварочный аппарат, где отжигается при $2400 - 2500^{\circ}\text{C}$ в вакууме. Затем опять следует ковка в пластины от 3 до 4 мм толщиной и опять такой же отжиг, а после этого металл поступает на холодную прокатку на обычном прокатном стане до жести в 0,1 мм. Смазка аквадагом не применяется, поэтому поверхность тантала остается чистой.

Подобным же образом ведется изготовление танталовой проволоки, но при этом штабик куется в ковочной машине.

Танталовая жесть имеет волокнистую структуру, поэтому ее прочность будет неодинакова в направлениях, параллельных и перпендикулярных прокатке; достаточная прочность будет лишь при изгибании в последнем направлении.

После рекристаллизации тантал не становится хрупким, однако на тонких проволоках вредное влияние рекристаллизации сказывается еще сильнее, чем на вольфрамовых, из-за сдвига кристаллов. Присадки при изготовлении тантала не применяют.

До 1933 г. тантал производился лишь за границей фирмами Сименса (Германия) и Фенстил (США); в настоящее время он производится и в СССР.

Применение тантала. Тантал идет на изготовление специальных сплавов — качественных сталей и сверхтвердых сплавов (рамет).

Кроме того, чистый металл иногда применяется в качестве кислотоупорного материала.

Прежде из тантала изготавливали нити электрических осветительных ламп накаливания, но сейчас тантал вытеснен более подходящим для этой цели вольфрамом.

Тантал применяется в настоящее время в электровакуумной технике в качестве материала для горячей арматуры — сеток и анодов генераторных электронных ламп (рис. 36). Здесь он является по ряду причин незаменимым материалом, обеспечивающим высокое качество изделий. Ценные свойства тантала как материала для горячей арматуры ламп зависят, во-первых, от его высокой температуры плавления и малой испаряемости; во-вторых, тантал является очень удобным в отношении обработки, так как он благодаря своей вязкости принимает холодную обработку (штамповку и т. д.) подобно меди, не делается хрупким при рекристаллизации и хорошо сваривается контактной электросваркой, так как обладает достаточно высоким удельным сопротивлением (почти в три раза больше, чем молибден).

Однако наиболее ценными свойствами тантала являются его вакуумные свойства. Как уже было указано, тантал может быть обезгажен сильным нагреванием в вакууме, что является возможным благодаря его высокой температуре плавления.

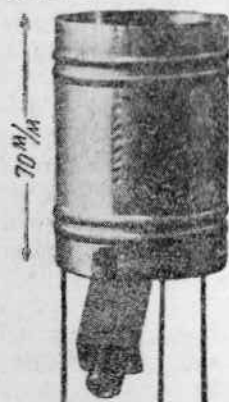


Рис. 36. Танталовый анод генераторной лампы, сваренный точечной электросваркой.

В таком обезгаженном состоянии тантал не только не выделяет газов, но обладает свойством поглощать большинство газов, которые могут выделяться из другой арматуры.

Наиболее ценным является свойство тантала поглощать водород. Водород является одним из самых вредных газов, образующихся в лампах, содержащих накалившую вольфрамовую нить. Однако освободиться от его присутствия трудно, так как вся металлическая арматура лампы (кроме танталовой) обрабатывается в водороде (вольфрам, молибден, никель).

При поглощении газов, как уже было сказано, соединения тантала не испаряются и не пачкают колбу и арматуру лампы.

Перед монтажом лампы танталовые детали програвливают в азотной кислоте, которая на самый тантал не действует, но очищает его от различных загрязнений. Другой очистке тантал не подвергается.

При откачке лампы тантал обезгаживается кратковременным прогревом под откачкой при температуре свыше 2000° . При этом из тантала выделяются газы, главным образом водород. Такой обезгаженный тантал служит в лампеgetterом-поглотителем газов. Однако газы поглощаются танталом, как уже было отмечено, с заметной скоростью лишь при температуре красного камня и выше, поэтому танталовую арматуру рассчитывают так, чтобы при нормальном режиме эксплуатации лампы арматура была нагрета до $800-1000^{\circ}$.

Применение тантала при более низкой температуре не имеет смысла, так как он теряет при этом свои главные преимущества.

При длительной работе в лампе тантал иногда поглощает такие количества газов, что становится хрупким; это часто затрудняет вторичное использование танталовых деталей у выпшедших из строя приборов. Для того чтобы вернуть танталу прежние свойства, прибегают к сильному длительному прокаливанию его под откачкой до температуры свыше 2000° , например под вакуумным колпаком, нагревая танталовые детали током высокой частоты. После этого тантал становится пригодным для вторичного использования.

Отрицательным качеством тантала является его дороговизна, вследствие чего применение тантала не всегда выгодно. Поэтому же стараются полностью использовать и его отходы.

НИКЕЛЬ

Свойства. Никель представляет собой серебристо-белый металл, мягкий и вязкий. Удельный вес около 8,9.

Температура плавления чистого металла 1452° . Испаряемость в вакууме становится заметной для чистого металла лишь при нагреве свыше 1000° , однако многие примеси (медь, марганец) сильно увеличивают испаряемость.

Линейный коэффициент теплового расширения $\alpha = 128 \cdot 10^{-7}$ является значительным в сравнении со многими другими металлами. Электропроводность никеля невелика — удельное сопротивление его почти в четыре раза больше, чем у меди (см. табл. 1).

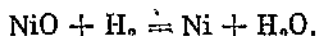
Никель магнитен до 340°; при более высоких температурах он теряет свои ферромагнитные свойства.

Из химических свойств наиболее важным является окисляемость. При обыкновенной температуре в отсутствие химических воздействий (кислотные пары, сероводород и пр.) никель заметно не окисляется, сохраняя блестящую белую поверхность. При нагревании до 400° никель начинает покрываться окисной пленкой цветов побежалости (см. раздел «Вольфрам»), при температуре красного каления (около 800°) на поверхности металла образуется тонкая корка окиси никеля NiO. Как и у вольфрама, цвет окисленной поверхности никеля получается различным в зависимости от способа нагревания: в пламени горелки поверхность становится черной, при накаливании электрическим током образуется блестящая темнооливковая пленка NiO.

При более высоких температурах (около 1000°) на воздухе никель окисляется и делается хрупким.

Скорость окисления сильно зависит от примесей; как правило, обычно примеси (железо, медь и сера) ускоряют окисление, однако некоторые (марганец) замедляют его.

Закиси никеля легко восстанавливается водородом при нагревании по реакции:



Никель очень хорошо соединяется с серой и не соединяется с углеродом.

С окисью углерода никель под давлением дает химическое соединение — карбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, — жидкость, кипящую около 50° С и при нагревании разлагающуюся опять на никель и окись углерода.

Азотная кислота и смесь ее с серной ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) хорошо растворяют никель даже на холоду. Трудно растворяют никель чистые HCl и H_2SO_4 .

Растворы щелочей (NaOH, KOH и др.) не действуют на никель даже при нагревании.

Металлургия никеля. Никель — довольно распространенный в природе металл, однако достаточно богатые месторождения его встречаются сравнительно редко и с низким содержанием никеля (от 1 до 5%). В СССР, особенно в последнее время, открыто несколько залежей никелевых руд промышленного значения. Обогащенная руда подвергается ряду сложных металлургических операций для выплавки металлического никеля.

Общим принципом современной металлургии никеля является выделение никеля из руды в виде сернистого никеля, часто в смеси с другими сернистыми металлами. При этом используется большое сродство никеля к сере. Этот сплав называется **штейном**.

В настоящее время существует много различных способов выделения чистого никеля из штейна, из которых наиболее чистый никель дают: электролитический способ, заключающийся в осаждении никеля на катоде в ванне, в которой растворяются аноды из не-

очищенного никеля, и так называемый способ Монда, принцип которого состоит в превращении никеля в карбонил под действием окиси углерода, отгонки карбонила никеля от остающихся нелетучих примесей (медь, железо и пр.) и разложения его с получением чистого никеля.

Соответственно этому наиболее чистыми сортами никеля являются электролитический и полученный по способу Монда. Эти сорта никеля содержат обычно не менее 99% Ni.

Полученный никель поступает на рынок в виде катодных пластин, зерен, кубиков или слитков. Частично он и используется в таком виде для изготовления специальных сталей, а также других сплавов, частично же идет в чистом виде на изготовление различных изделий.

Вместо чистого никеля из медистой руды подобранного состава иногда прямо готовят сплав никеля с медью, так называемый монель-металл, содержащий обычно около 67% Ni, около 28% Cu и 5% примесей—железо, марганец и др.

При применении никеля в чистом виде приходится учитывать влияние на его свойства примеси серы.

Как уже было указано, сера имеет большое химическое сродство с никелем, и в процессе получения из руды никель обрабатывается обязательно в виде сернистого соединения. Поэтому очень часто в никеле остается небольшая примесь серы (сотые процента). Но даже если сера удалена полностью, она легко может попасть в металл при последующей обработке (из топлива при нагревании, при отливке и т. д.).

Даже очень небольшая примесь серы оказывает вредное действие на механические свойства никеля. Так, содержание серы свыше 0,01% влечет за собой появление хрупкости никеля, особенно в горячем состоянии (красноломкость). Сера находится в никеле в виде химического соединения с ним (сернистый никель Ni_3S_2).

Сернистый никель нерастворим в никеле и при остывании из расплавленного состояния выделяется отдельно. Так как сернистый никель в определенной пропорции с никелем образует легкоплавкую смесь (эвтектику) с температурой затвердевания 644° , то при содержании в никеле некоторого количества серы эта смесь остается жидкой после затвердевания основной массы никеля, располагается между зернами чистого никеля и затвердевает лишь при охлаждении слитка до 644° .

Таким образом в никеле, содержащем серу, зерна никеля будут отделены друг от друга пленками, содержащими сернистый никель (рис. 37), что вызывает хрупкость, так как уменьшает сцепление зерен никеля друг с другом. При нагревании хрупкость еще увеличивается, так как при 644° твердые прослойки никеля станут жидкими. Вследствие такого свойства долгое время не удавалось удовлетворительно обрабатывать никель.

В настоящее время можно получить никель, содержание серы в котором не будет превышать нескольких тысячных процента, т. е. никель будет свободен от хрупкости; однако нужно принимать осо-

бые меры предосторожности, чтобы предотвратить попадание в никель серы во время его обработки.

Известен и другой путь получения хорошо обрабатываемого ковкого никеля, хотя и содержащего небольшие количества серы. Уже давно было известно, что добавка к никелю небольших количеств (десятые процента) марганца делает его нечувствительным к влиянию серы, если она содержится в количестве до 0,03%.



Рис. 37. Микроструктура никеля, содержащего серу. Видны межкристалльные прослойки, содержащие Ni_3S_2 .

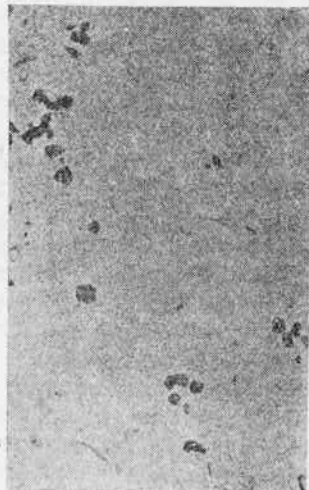


Рис. 38. Тот же никель, что и на рис. 37, но с добавкой магния. Видны зерна MgS .

Это положительное действие марганца объясняется тем, что марганец переводит всю серу в химическое соединение MnS , которое уже не настолько легкоплавко как сернистый никель, и не образует прослоек между зернами никеля, а собирается в виде отдельных крупинок, не оказывающих вредного влияния при не слишком больших количествах серы. Подобное же действие оказывает и добавка магния, образующего соединение MgS (рис. 38).

В большинство технических сортов никеля добавляют небольшое количество (0,3—0,5%) марганца. Это оказывается полезным также потому, что марганец придает никелю лучшие механические свойства — увеличиваются твердость и сопротивление разрыву, кроме того уменьшается способность к окислению. Из этих соображений иногда добавляют в никель гораздо большие количества марганца — до 10%.

Изготовление из никеля прутков, проволоки, листов, лент и других полуфабрикатов производится обычными методами механической обработки.

Никелевые слитки сначала катают в горячем состоянии. Когда переходят к более тонким сортам, такая горячая обработка стано-

вается затруднительной в силу значительного окисления никеля при нагревании на воздухе.

Поэтому дальнейшая обработка (прокатка листов и лент, протяжка проволоки) производится в холодном состоянии. Последствием такой холодной обработки является так называемый наклеп, т. е. появление жесткости, которая затрудняет дальнейшую обработку.

Для того чтобы снять наклеп и сделать никель опять достаточно мягким, приходится время от времени подвергать его отжигу, т. е. нагревать его до температуры около 900°C . При этом принимают меры к предохранению никеля от окисления; обычно изделия насыпают угольным порошком и нагревают в закрытых наглухо ящиках и трубах или производят отжиг в водороде.

Электролитическим путем можно готовить изделия из совершенно чистого никеля. Например, применяется электролитический способ изготовления тонких никелевых трубок без шва, идущих для катодов радиоламп. Для этого стальной стержень покрывают в электролитической ванне слоем никеля нужной толщины, затем снимают с него никелевую оболочку в виде трубки и протягивают полученную никелевую трубку до нужного диаметра.

Применение никеля. Никель в основном применяется для изготовления специальных сталей. Иногда применяют стали, содержащие свыше 30% Ni. В большом количестве никель идет на приготовление сплавов его с цветными металлами (мельхиор, нейзильбер и др.). Из никеля готовят аноды для никелирования. Небольшая его часть (около 20% всей продукции) применяется в чистом виде как ковкий никель для различного рода изделий (кислотоупорная посуда, арматура электровакуумных приборов и т. д.).

В электровакуумной промышленности никель занимает видное место, так как он является основным материалом для изготовления внутренней арматуры мелких и средних электровакуумных приборов.

Основными достоинствами, определяющими широкое применение никеля, являются: во-первых, стойкость его против окисления при обычных условиях на воздухе; это весьма важно для электровакуумных приборов, подверженных вредному влиянию окислов, загрязняющих арматуру; во-вторых, никель обладает довольно высокой температурой плавления (1452°) и малой испаряемостью при температуре ниже 1000° , что позволяет хорошо прогревать его при откатке и держать в нагретом состоянии и в во время работы лампы.

Наконец, никель после соответствующей обработки (отжиг в водороде) легко обезгаживается путем прогревания в вакууме. К этому можно еще добавить хорошие механические свойства, удобство штамповки, контактной сварки и, наконец, легкость получения черной поверхности с большим коэффициентом поглощения (см. ниже).

Никель идет для электродов небольших ламп как осветительных (газонаполненных), так и электронных, одним концом запаянных в стеклянную ножку, а на другом несущих арматуру лампы (нить, сетку, анод). В этом случае никелю предъявляются требования механической прочности, жесткости и трудной окисляемости (при на-

пайке в стекло), поэтому здесь выгодно будет брать никель с содержанием марганца. Иногда здесь применяют металл, содержащий до 10% Mn.

Добавка марганца, усиливающая испарение при нагревании в вакууме, здесь неопасна, так как электроды не нагреваются в вакууме. Аноды и сетки большинства мелких и средних электроинных (приемных, генераторных, выпрямительных) ламп делаются также из никеля. Для них применяют чистый никель, так как есть опасность испарения при нагревании арматуры в вакууме. Марганца обычно берут в количестве не свыше 0,5%; иногда для навивки сеток применяют сплав «Магна». Никель применяется также для основы оксидных катодов в виде иптей, трубочек и лент. Здесь берутся наиболее чистые сорта никеля (электролитический, «Монда»), без марганца, так как катод калится в вакууме во все время работы лампы до температуры 800—900° С. Однако здесь считается даже полезным некоторое содержание кремния (см. ниже оксидные катоды). Наконец, никель применяется для самых разнообразных вспомогательных частей (поояски, экраны, крепления и т. д.) различных электровакуумных приборов (электроинные лампы, рентгеновские трубки, газовые приборы и т. д.).

В табл. 6 приводятся анализы нескольких сортов никеля, применяемых в электровакуумном производстве.

Таблица 6

Сорт никеля	Ni + Co	Cu	Fe	C	Si	S	Mn
ОСТ 2719, марка Н1	99,7	0,05	0,1	0,01	0,002	0,002	—
ОСТ 2719, марка Н2	99,0	0,05	0,5	0,1	0,2	0,02	—
Марганцевый никель «Магна»	94,3	0,1	0,5	0,03	0,02	0,02	5,0
Никель А (по американским стандартам)	98,5	0,2	0,5	0,15	0,1	0,02	0,3
Никель «Монда»	99,9	0,01	0,04	0,03	—	0,01	—

Обработка никеля в электровакуумном производстве. Никель в электровакуумное производство поступает с заводов, занимающихся его обработкой, в виде проволоки, листов, лент и трубок после протяжки и прокатки.

В результате такой обработки никель обычно имеет наклеп и пленку окиси на поверхности.

Кроме того, во время многочисленных нагреваний в печах при отливке, горячей обработке и отжигах никель насыщается топочными газами, главным образом окисью углерода СО.

Этот газ содержится в никеле в довольно больших количествах, объем его часто превышает объем никеля, причем он удаляется при нагревании в вакууме довольно медленно.

При температурах порядка 900°, когда никель еще заметно не испаряется в вакууме, требуется нагревание около часа, чтобы хо-

рошо обезгазить металлы (для тонкого листа или проволоки). Если такой никель сразу пустить в дело, то помимо затруднений, связанных с его жесткостью (при штамповке, выпрямлении проволоки и т. д.), он будет совершенно неудовлетворительным в вакуумном отношении, во-первых, из-за наличия окислов на поверхности, и во-вторых, из-за присутствия большого количества трудно удаляемой окиси углерода.

Никель перед пуском в работу должен подвергаться отжигу в вакууме в специальных вакуумных печах или в атмосфере водорода. При этом никель рекристаллизуется (температура начала рекристаллизации для него около 400°), и структура его из волокнистой после

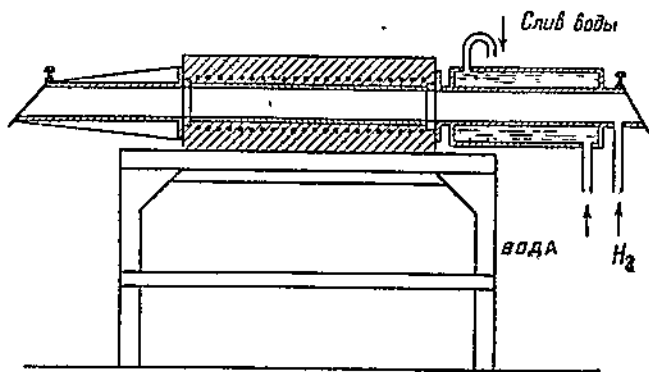


Рис. 39. Схема печи для отжига никелевых деталей в водороде:

протяжки делается зернистой. При отжиге в вакууме окислы с поверхности восстанавливаются газами, выделяющимися при нагревании из самого никеля, а главное количество окиси углерода удаляется из него (откачивается). Этот способ дает хорошо обезгаженный материал, но он дорог, так как требует сложной аппаратуры (вакуумные печи) и длительного времени; поэтому обычно применяется отжиг никеля в атмосфере водорода.

Отжиг в водороде производится в трубчатых печах с электрическим или газовым подогревом (рис. 39).

В кварцевую или алуцидовую трубу (иногда берут железную трубу, но последняя гораздо меньше служит) помещается в лодочке из железа или никеля отжигаемый материал или готовые детали. Труба наполняется водородом и нагревается до $800-900^{\circ}$. После выдержки в несколько минут, в зависимости от толщины материала, лодочка из печи переводится в холодильник (также в виде трубы с водяной рубашкой, наполненной водородом), являющийся продолжением печи или стоящий отдельно, где лодочка остывает и откуда через некоторое время вынимается на воздух. В нагретую же трубу печи вставляется новая порция отжигаемого материала.

Таким образом достигается непрерывность работы печи. При отжиге в водороде, во-первых, происходит обычная рекристаллиза-

ция, никель приобретает зернистую структуру, теряет наклеп и становится мягким.

Однако слишком далеко зашедшая рекристаллизация (высокая температура и длительный отжиг), особенно при малой толщине материала, приводит к крупнозернистой структуре, сильно ухудшающей механические свойства никеля — он начинает рваться, как бумага, и делается хрупким.

Вторым следствием отжига в водороде является полное восстановление окислов на поверхности никеля, получившихся в результате механической обработки и отжигов, или в местах сварки деталей. При температуре отжига идет реакция: $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$. Наконец, третьим следствием является в данном случае, в отличие от отжига в вакууме, не обезгаживание материала, а лишь подготовка его к обезгаживанию.

При нагревании в чистом водороде никеля, содержащего окись углерода, последняя удаляется и постепенно замещается водородом. Таким образом можно легко заменить в никеле почти всю окись углерода водородом. Это благоприятствует дальнейшему обезгаживанию. Действительно, если никель, насыщенный водородом, прогреть в вакууме, например при откачке лампы, то он очень быстро, в течение нескольких минут, теряет свой водород и почти обезгаживается, что затрудняется при наличии в металле окиси углерода.

В данном случае целью отжига в водороде является замена окиси углерода в никеле легко удаляемым водородом. Если водород нечист и сам содержит окись углерода, то последняя из никеля полностью не удаляется, и никель плохо обезгаживается. Поэтому для отжига нужно применять совершенно чистый водород. Необходимо отметить, что отжиг в водороде из всех загрязнений на поверхности никеля уничтожает только окислы. Другие загрязнения не только не снимаются отжигом в водороде, но часто становятся еще более заметными. Таковы, например, органические загрязнения, главным образом жиры и масла. Если отжечь в водороде никель, имеющий жирные пятна, например следы потных пальцев, то после отжига в этих местах будут темные пятна от обуглившихся органических соединений.

Поэтому перед отжигом никель должен тщательно освобождаться от органических, главным образом жировых, загрязнений. Для этого применяется промывка деталей в органических растворителях — бензине, бензоле, четыреххлористом углероде и т. п.

Наиболее удобны для промывки четыреххлористый углерод CCl_4 и подобные ему хлороорганические растворители, например трихлорэтилен C_2HCl_3 , так как они неогнеопасны и являются хорошими растворителями как для жиров, так и для масел.

Обычная промывка нескольких партий изделий в одной и той же порции жидкости неудобна, так как жидкость загрязняется, и очистка становится несовершенной, в то же время частая смена растворителя связана с большим его расходом.

В практике получил применение простой прибор для промывки типа экстрактора с использованием одной и той же порции жидкости.

Прибор представляет собой металлический сосуд, на дне которого налит легкокипящий растворитель, например CCl_4 . Сосуд стоит на электрической нагревательной плитке, в верхней части его на сетке помещаются промываемые детали, сверху он закрыт крышкой.

При нагревании растворителя чистые пары последнего поднимаются вверх, встречаются с холодными деталями и конденсируются на них в виде жидкости, которая постепенно стекает вниз вместе с растворенными загрязнениями.

После такой промывки в течение нескольких минут детали оказываются вполне чистыми; их вынимают и вставляют сетку с новой партией деталей. В настоящее время существуют более удобные типы промывочных аппаратов с открытым верхом и со змеевиком, который охлаждается холодной водой и не допускает пары растворителя выходить из аппарата (рис. 40). Очень часто никель в электровакуумном производстве подвергают чернению. Как было уже сказано, чернение производится для увеличения коэффициента поглощения нагреваемых в лампе деталей, чаще всего анодов электронных ламп.

Обычным способом чернения никеля является карбонизация, т. е. покрытие слоем углерода в виде более или менее плотно приставшей сажи.

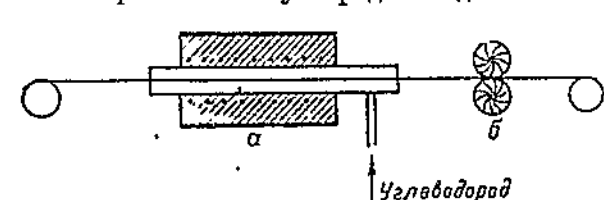


Рис. 41. Схема устройства для газовой карбонизации ленты:

а—печь для карбонизации, б—шестни для очистки ленты от избытка сажи.

углеводородов с выделением углерода в виде сажи на поверхности никеля, служащего катализатором для этой реакции.

Применяются две разновидности этого процесса: карбонизация никелевой ленты непрерывным способом, из которой далее изготавливаются детали (аноды и пр.), и карбонизация готовых деталей аппаратуры. Первый способ осуществляется в трубчатой печи (рис. 41), через которую все время пропускается ток газа или паров углево-

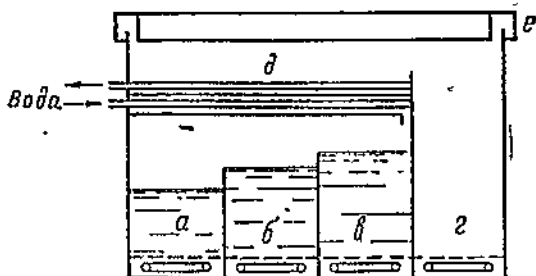


Рис. 40. Схема аппарата для промывки деталей в горячем трихлорэтилене:

а, б, в—промывные отделения, г—душильное отделение, д—змеевик для конденсации паров, е—вентиляционное устройство.

дородов. Наиболее удобно карбонизация производится путем прокалывания никеля в атмосфере углеводородов, например метана, светильного или нефтяного газа, ацетилена, паров бензина или бензола и т. п. При этом происходит разложение углево-

дорода и проходит никелевая лента, предварительно окисленная. Из печи выходит уже карбонизованная лента. Излишек сажи можно считать щетками, а остающийся тонкий слой углерода прочно соединен с никелем.

Карбонизация готовых анодов может производиться либо нагреванием током высокой частоты под стеклянным колпаком с пропусканием, например, ацетилена, или в печах, подобных печам отжига деталей в водороде, только в печь вместо водорода пропускается, например, смесь углекислого газа с парами бензола или метан. Перед карбонизацией детали окисляются нагреванием на воздухе. Если детали покрылись рыхлым слоем углерода, то излишек его снимают щетками или в барабанах с опилками, или (что наиболее удобно) пескоструйным аппаратом со стальными опилками.

Карбонизованный никель в вакуумном отношении хуже чистого никеля, т. е. труднее обезгаживается, особенно при избытке сажи на поверхности. Однако в большинстве случаев все же выгоднее применять карбонизацию благодаря понижению рабочей температуры арматуры лампы.

Иногда применяется травление никеля с целью придания ему шероховатой поверхности. Травить никель можно в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте (HNO_3) или в смеси насыщенного раствора хромпика ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и крепкой соляной кислоты (HCl).

Сплавы никеля. Естественным сплавом, получаемым прямо из руды (см. выше), является монель-металл. Обычный состав его: 68% Ni, 28% Cu и 4% остальных примесей (железо, марганец и пр.). Монель-металл — белый сплав, похожий на никель, но более твердый и еще менее поддающийся химическим воздействиям. Применяется для самых разнообразных целей; в частности, в электровакуумном производстве из него изготовляют вспомогательную, слабо нагревающуюся арматуру — пояски, крепления внутри ламп и т. д. Иногда используются его немагнитные свойства.

Сплав из 39% Ni, 59% Cu и около 2% Mn называется константаном. Он имеет высокое электрическое сопротивление, почти не изменяющееся с температурой. Применяется для электроизмерительных приборов и термоэлементов. Распространен также сплав никеля с медью и цинком, называемый обычно никелином. Состав его: 31% Ni, 52% Cu и 17% Zn; он применяется для реостатов и электроизмерительных приборов.

Медно-никелево-цинковые сплавы различного состава часто применяются под названием: нейзильбер, мельхор, реотан и т. д.

Сплав из 85% Cu, 12% Mn и 3% Ni, называемый манганином, имеет высокое удельное сопротивление и почти нулевой температурный коэффициент. Применяется для эталонов, магазинов сопротивлений. Сплавы никеля с хромом носят название нихромов (в Америке — хромель). Они изготовляются разных сортов; содержание хрома колеблется обычно от 10 до 20%; некоторые из этих сплавов содержат железо.

Эти сплавы обладают высоким удельным сопротивлением, — свыше $1 \cdot 10^{-4}$ Ом см, большой прочностью при высокой температуре

и стойкостью по отношению к окислению при нагревании. Благодаря жароупорности нихром применяется для реостатов, электрических печей сопротивления и термоэлементов, а также иногда для сеток и катодов электронных ламп. Есть сорта нихрома, выдерживающие длительный нагрев на воздухе выше 1100° .

Сплавы железа с никелем называются обычно ферроникелем или никелевыми сталями. Помимо применения их по прямому назначению как сталей, некоторые сорта этих сплавов находят специальное применение в электротехнике.

Характерным свойством железо-никелевых сплавов является изменение коэффициента теплового расширения в зависимости от состава сплава. Кривая изменения его представлена на рис. 42. Как видно из рисунка, при содержании 36% никеля коэффициент теплового расширения чрезвычайно мал. Такой сплав называется инваром и применяется для изготовления предметов, не изменяющих размеров с изменением температуры. Так как коэффициент расширения этих сплавов плавно изменяется от величин, соответствующих чистым никелю и железу, т. е. довольно больших значений, почти до нуля (инвар), то из таких сплавов можно выбрать подходящий, обладающий любым нужным коэффициентом теплового расширения. Этим пользуются для замены платины при впаивании в стекло в электровакуумных приборах.

Здесь в качестве сердечника проволоки, заменяющей платину, — платиниста, служит ферроникель, содержащий кроме железа 42—46% Ni и не более 1% прочих примесей (марганец, кремний).

Кроме указанных существует большое число и других никелевых сплавов, частично рассмотренных ниже в соответствующих отделах (материалы для впаивания в стекло, окисные катоды), не имеющих большого значения в электротехнике, упомянуть которые здесь не представляется возможным.

Сводка характерных составов наиболее важных никелевых сплавов дана в табл. 7.

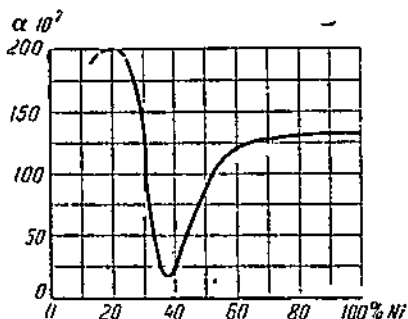


Рис. 42. Изменение коэффициента теплового расширения сплавов железа с никелем в зависимости от состава.

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УГОЛЬ

Искусственные углеродистые материалы широко применяются в электротехнике.

Свободный углерод обычно встречается или в виде так называемого аморфного угля — и ему приписывается очень мелкое кристаллическое строение (в настоящее время аморфность его отрицается) — или в виде графита.

Аморфный уголь — вещество черного цвета, удельного веса около 1,6, удельного сопротивления $5-6 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ см}$ (в спрессованном и спеченном виде).

Таблица 7

Название сплава	Ni	Fe	Cu	Zn	Cr	Mn
Монель-металл . . .	68	2,5	28	—	—	1,5
Константан	39	—	59	—	—	2
Никелин	31	—	52	17	—	—
Манганин	3	—	85	—	—	12
Нихром	67,5	16	—	—	15	1,5
Нихром С Геркус .	70	10	—	—	20	—
Никелевая сталь для платинита . .	43	56	—	—	—	Около 1

Графит — темносерого цвета, мягкий, удельного веса 2,3. Удельного сопротивления $6-10 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ см}$, т. е. в 10—15 раз меньше, чем у угля. При длительном нагревании свыше 1800° уголь переходит в графит.

Температура плавления угля весьма высока, — она оказывается около 4000° , однако упругость паров его значительна при гораздо более низких температурах. Уголь заметно испаряется в вакууме уже при 2000° .

Уголь обычно получается в результате нагревания без доступа воздуха (сухой перегонкой) различных органических веществ: дерева (древесный уголь), каменного угля (кокс), нефти (нефтяной кокс).

Графит добывается или в виде минерала (Цейлон, Алтай) или готовится искусственно прокаливанием угля в электрических печах без доступа воздуха (ачисоковский электрографит).

Обычные сорта графита содержат часто примеси органических веществ и золы, летучих при сильном нагревании.

Больше всего золы (до 10—15%) содержит каменноугольный кокс, значительно менее — древесный уголь и нефтяной кокс (0,5—2%).

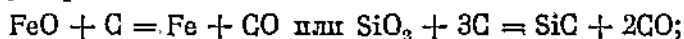
Вакуумные свойства угля зависят от его сорта. Испаряемость угля при температурах около $1000-1200^{\circ}$ в вакууме определяется главным образом примесями — чистый углерод имеет незначительную летучесть при этих температурах.

Наибольшую роль здесь играют, во-первых, остатки летучих органических веществ (смола), не удаленных до конца в процессе обжига угля, а также летучие составные части золы, главным образом тяжелые металлы — железо, марганец, медь и т. д. Эти металлы восстанавливаются при нагревании углеродом из окислов их, содержащихся в золе, и улетучиваются из угля.

Могут улетучиваться также соединения щелочных металлов — натрия и калия. Поэтому в электровакуумной технике, где приходится длительно нагревать угольные электроны в вакууме для обез-

газификации, целесообразно применять уголь с возможно малой зольностью.

Выделение газов из угля зависит, во-первых, от разложения упомянутых остаточных органических веществ типа смол; по этой причине могут выделяться главным образом водород и углеводороды. Во-вторых, источником газов могут быть химические реакции, протекающие при нагревании угля, например реакция восстановления окислов углеродом:



при этом выделяется главным образом окись углерода CO. Третьим источником газоотделения являются газы, поглощенные (адсорбированные физически) аморфным углем благодаря его огромной поверхности и отдаваемые обратно при нагревании в вакууме.

Адсорбированными могут быть самые разнообразные газы-углеводороды, CO, CO₂, N₂ и его соединения и т. д.

Как известно, количество адсорбированных газов в угле увеличивается в случае аморфности угля и уменьшается при графитообразном, более крупнокристаллическом его строении. Отсюда видно, что меньшее газоотделение будут показывать угли более сильно прокаленные, не содержащие летучих органических веществ, содержащие минимальные количества золы и полностью состоящие из графита.

Такие угли помимо малой испаряемости, хороших вакуумных свойств, обладают еще большой электропроводностью и по всем этим качествам являются лучшими для применения в электровакуумных приборах. Изготовление таких углей заключается в том, что нефтяной кокс с возможно малой зольностью прокаливается, измельчается и замешивается, обычно на каменноугольной смоле или другом органическом клеящем веществе (патока и пр.); масса под большим давлением формируется в бруски или стержни, которые далее подвергаются сильному обжигу.

Если обжиг производить в обычных печах, где температура обычно не поднимается выше 1600°, то получается неграфитированный уголь, содержащий углерод в скрыто кристаллическом состоянии и содержащий также почти все количества золы, находившиеся в исходных материалах. Поэтому обжиг доброкачественных углей производится в электрических печах без доступа воздуха при температуре выше 1800°. При этом происходит более или менее полное графитирование, и из угля благодаря испарению удаляется большинство примесей, в том числе и остатков органических смолистых соединений, а также большая часть золы.

Полученный таким образом графитированный уголь может иметь зольность от 0,02 до 0,03% и небольшое электрическое сопротивление, соответствующее графиту.

Однако весьма часто в таком продукте еще остается примесь аморфного угля.

Для устранения этой примеси применяется (особенно в электровакуумной технике) прокаливание угля в воздухе при 1500—1600°. При этом аморфный уголь как более легко окисляющийся выгорает.

Уголь благодаря своему черному цвету обладает большим коэффициентом лучепоглощения, близким к единице, во много раз большим, чем у блестящих металлических поверхностей (см. табл. 5). Кроме того, хорошо обезгаженный уголь обладает способностью поглощать газы и потому будет в лампе выполнять отчасти те же функции, что и таптал; но поглощение здесь может хорошо происходить в холодном состоянии.

Механической обработке — обточке, резке — графитированный уголь поддается очень легко. Благодаря свойствам, перечисленным выше, уголь в последнее время получил широкое применение в качестве материала, главным образом, для горячей арматуры электровакуумных приборов, по большей части анодов.

В настоящее время с угольными анодами делаются приемные и генераторные лампы средней мощности, газовые и ртутные выпрямители и другие приборы.

Аноды обычно вытачиваются из куса готового угля или же части их прессуются из массы, а затем обжигаются. Угольная арматура крепится металлическими стержнями и скобками. При откатке прибора угольный анод должен быть хорошо прогрет в вакууме до температуры свыше 1000° для обезгаживания. При этом, если уголь содержал значительные количества примесей, последние будут испаряться и давать темный налет на стенках прибора. Поэтому, а также по указанным выше причинам, здесь должны применяться лишь лучшие сорта малозольного, графитированного угля.

Во все время работы прибора угольная арматура будет нагреваться лишь до невысокой температуры (обычно ниже, чем красное каление).

Следует отметить имевшее прежде значение применение угольных нитей для осветительных ламп накаливания.

Эдисон выбрал уголь в качестве первого материала для тела накала осветительной лампы.

Производство угольных нитей состоит в том, что клетчатка (вата) растворяется, например, в крепком растворе $ZnCl_2$, масса продавливается через глазки в виде нитей в воду, где $ZnCl_2$ вымывается, а остается нить из клетчатки. Эта нить формируется в виде петли и обугливается при нагревании в угольном порошке. Затем нить карбонизируется при нагревании в парах бензина, где она делается более плотной и равномерной и поступает на монтаж лампы.

Угольные нити в электровакуумном производстве теперь совершенно вытеснены вольфрамовыми благодаря возможности накаливать последние до гораздо более высокой температуры (до 2200° вместо 1500°) и связанного с этим повышения экономичности лампы.

Основным применением угля в электротехнике помимо электровакуумного производства является изготовление электродов и футеровки для электрических печей, контактных щеток для электрических машин, анодов для электрических ванн и гальванических элементов, осветительных углей для дуговых фонарей и частей для микрофонов. При этом во многих случаях возможно и выгодно применение более низких сортов угля, чем в электровакуумной технике.

МАТЕРИАЛЫ ХОЛОДНОЙ И ВНЕШНЕЙ АРМАТУРЫ

Кроме непосредственно нагреваемого тела накала и косвенно нагретых в большей или меньшей степени частей горячей арматуры в электровакуумных приборах есть металлические части, которые должны быть нагретыми во время работы не свыше 500°C , т. е. во всяком случае до температуры ниже красного каления.

Таковы, например, металлические части, служащие оболочкой ламп (полые аноды, колбы цельнометаллических радиоламп), непосредственно соприкасающиеся со стеклом (поояски, крепления, экраны), части с водяным охлаждением и металлическая арматура в приборах, в которых вообще не происходит сильного нагревания (фотоэлементы, разрядные трубки для громоотводов и т. д.).



Рис. 43. Металлические (железные и латунные) цоколи осветительных ламп.

Требования, предъявляемые к таким материалам, гораздо менее специфичны, чем к материалам, рассмотренным выше, и сводятся главным образом к механической прочности, удобству обработки и дешевизне.

Действительно, так как холодная арматура не будет значительно нагреваться ни в процессе работы прибора, ни при его изготовлении и откачке, то сразу отпадают требования в отношении тугоплавкости и испаряемости.

По этой же причине здесь отступают на второй план вопросы газоотделения, так как они приобретают значение лишь при нагревании.

Устойчивость по отношению к коррозии имеет здесь гораздо большее значение, особенно в деталях, являющихся частями оболочки прибора и поэтому соприкасающихся с атмосферой.

Внешняя металлическая арматура (фиг. 43), которая всегда имеется в электровакуумных приборах (цоколи, клеммы, контактные штырьки, вывода и пр.), также не ставит специфических требований к материалам.

Здесь наиболее важными будут устойчивость к атмосферным воздействиям (коррозии) и иногда хорошая электропроводность (вывода).

В некоторых случаях, как было указано выше, холодная арматура является в одно и то же время и внутренней и внешней, напри-

мер аноды с внешним охлаждением, части оболочки цельнометаллических ламп. В таком случае к металлу предъявляется часто требование высокой теплопроводности для передачи теплоты изнутри прибора наружу.

По всем этим соображениям для приготовления холодной и внешней арматуры применяются обычные наиболее дешевые и распространенные металлы — железо, медь, алюминий и лишь в некоторых специальных случаях серебро.

ЖЕЛЕЗО

Свойства. Железо представляет собой в чистом виде довольно мягкий и ковкий серовато-белый металл.

Удельный вес железа 7,8. Температура плавления чистого железа 1530° ; испаряемость в вакууме заметна уже около 1000° и сильно увеличивается при наличии примесей (марганца и др.).

Электропроводность и теплопроводность невысоки. Железо обладает магнитными свойствами до температуры 768° , а выше становится немагнитным.

При обычной температуре в совершенно сухом воздухе железо довольно устойчиво в отношении окисления, покрываясь тонкой пленкой окиси, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Присутствие влаги разрушает эту пленку и делает процесс ржавления железа быстрым. Особенно разрушительно действуют на железо кислотные пары и даже следы хлористых соединений. Очень часто чистая поверхность железа начинает ржаветь от места прикосновения к ней пальцем, так как в поте содержится соль NaCl , которая и ускоряет ржавление.

Обычная ржавчина бурого цвета представляет собой гидрат окиси железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$.

При нагревании на воздухе железо сильно окисляется, покрываясь темной, почти черной, окалиной, представляющей собой в большей части магнитную окись железа (Fe_3O_4). Железо содержит большое количество газов, главным образом окись углерода CO и водород H_2 .

Так как обычно в железе содержится примесь углерода и в то же время по условиям производства остается закись FeO , то окись углерода при нагревании вновь образуется по реакции: $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$, т. е. здесь продолжается процесс, не дошедший до конца в мартековской печи.

Окись углерода и водород удаляются из железа трудно, — лишь при продолжительном и сильном нагревании в вакууме. Даже доведя железо до плавления в вакууме, нельзя нацело удалить эти газы.

Трудность обезгаживания вместе с довольно легкой испаряемостью делает железо плохим вакуумным материалом и сильно затрудняет применение его как материала горячей вакуумной арматуры.

Железо растворяется в кислотах — разбавленной серной (H_2SO_4), соляной (HCl) и азотной (HNO_3).

Щелочи на железо заметно не действуют.

Сорта и применение. Обычное техническое железо содержит ряд примесей, наиболее обыкновенной из которых является углерод.

Такое железо называется обычно сталью, если содержание углерода не превосходит 1,5%, при большем же содержании углерода железо называют чугуном. Есть сорта очень чистого железа с содержанием примесей от 0,1 до 0,2% (шведское и армко), в том числе углерода от 0,01 до 0,03%.

Мягкое железо содержит углерода около 0,2%. Железо применяется в технике весьма широко. Не касаясь его общеизвестных применений, остановимся лишь на применении железа в электротехнике.

Железо применяется для построения электрических машин, трансформаторов, причем здесь используются его хорошие магнитные свойства; часто применяются специальные сорта и сплавы (см. ниже). Иногда железо используется как проводниковый материал — в большинстве случаев в виде биметалла, т. е. проволоки с железным сердечником и медной оболочкой.

В электровакуумной технике железо внутри ламп применяется редко по уже упомянутым причинам. Главным образом из железа делают полюсы, крепления, винты (никель более мягок и часто непригоден для винтов), экраны и другие вспомогательные части ламп.

Кроме того, железо применяется для холодных электродов газовых приборов — ртутных и газовых выпрямителей, газосветных ламп и т. д. Проволока из очень чистого железа применяется для нитей бареттеров — приборов, регулирующих силу тока в цепи при изменении напряжения. Здесь используется большой температурный коэффициент сопротивления железа, благодаря которому сопротивление накаленной током проволоки сильно растет при увеличении падения напряжения на ней и тем самым не дает току соответственно возрастать.

Такая железная проволока применяется также для изготовления вакуумных термоэлементов — приборов для измерения малых переменных токов. Более широкому применению железа, в частности для горячей арматуры, препятствуют его плохие вакуумные свойства и сильная испаряемость; также крупным недостатком железа является его легкая окисляемость в обычных условиях, и трудность карбонизации (чернения) железных деталей, так как углерод при нагревании химически соединяется с железом, образуя карбид, который придает материалу хрупкость.

В последнее время делаются попытки применять железо для горячей арматуры (сеток, анодов) электронных ламп. Для этой цели изготавливается специальный сорт очень чистого железа (армко). Однако такой материал сравнительно дорог. Делают попытки применять никелированное и луженое железо.

Железо применяется также и для внешней металлической арматуры ламп, главным образом для цоколей. Здесь главным недостатком его является способность легко подвергаться ржавлению. Поэтому никогда не применяют в данном случае незащищенное железо, а покрывают его различными защитными слоями (см. ниже о защитных покрытиях, стр. 76).

Вообще железо применяется у нас для внешней арматуры ламп, главным образом в силу дефицитности цветных металлов (латуни и др.).

Кроме того, железо применяется для построения мощных ртутных выпрямителей, где оно является основным материалом.

В последнее время наметилась возможность широкого применения железа в качестве материала для оболочки радиолампы (цельнометаллические лампы) вместо стекла.

В этих типах ламп, получивших широкое распространение за последнее время и вытесняющих сейчас применявшиеся до сего времени стеклянные электронные лампы, из железа делаются все основные части оболочки лампы, ранее делавшиеся из стекла.

Колба здесь выдавливается из листовой мягкой стали, ножка (основание) также делается из листовой стали, из стали же делается и штегтель (трубка для откачки воздуха из лампы) в виде трубки—либо цельнотянутой стальной, либо свернутой из ленты биметалла сталь-медь и сваренной.

Таким образом части оболочки таких ламп, имеющие наибольший вес по сравнению с другими частями арматуры, делаются из железа и поэтому значение железа в электровакуумном производстве сильно возрастает.

Обработка в электровакуумном производстве. Железо хорошо подвергается обычной механической обработке — штампуется, режется, изгибается, а также хорошо сваривается контактной, дуговой и автогенной сваркой.

Железо можно травить соляной кислотой, но это применяется довольно редко, так как при не совсем полной промывке оно после этого легко ржавеет.

Ввиду очень быстрого ржавления железных деталей при хранении их на воздухе необходимо защищать их от коррозии, что производится обычно путем смазывания их минеральным маслом.

В таком смазанном виде детали могут храниться долгое время, не ржавея, но перед пуском в работу они должны быть обезжирены обычным путем (см. раздел «Никель»), после чего уже могут быть подвергнуты дальнейшим операциям обработки.

Обычной обработкой перед применением их для внутренней арматуры ламп является отжиг в водороде, проводимый так же, как и для никеля. Результатом такого отжига является уменьшение жесткости, полученной при холодной обработке и очистка поверхности от окислов, восстанавливаемых водородом.

Сплавы. Сплавы железа известны под названием специальных сталей. В настоящее время существует множество сортов специальных сталей, в состав которых входят самые разнообразные металлы: Ni, Cr, W, Mo, Mn, V, U, Ta, Co, Cu, Si и т. д.

Эти стали применяются для самых разнообразных целей. Здесь будут указаны лишь стали, наиболее важные в электротехнике и применяемые в электровакуумном деле.

Сплав железа с несколькими процентами кремния применяется в электротехнике в виде листов для постройки динамомашины и транс-

форматоров и называется динамным, а также трансформаторным железом (сталью).

Трансформаторная сталь содержит обычно около 3,5% Si и обладает хорошими магнитными свойствами.

Добавка хрома к железу делает его более химически устойчивым. Так, при 10—15% Cr получается железо (сталь), которое называется нержавеющей, так как при обычной температуре оно не поддается заметно действию атмосферы. Такой материал может с успехом применяться для замены обычного железа во многих случаях, но он довольно дорог.

При содержании хрома в 20—25% получается сплав, называемый высокохромистой или жароупорной сталью. Этот сплав можно нагревать на воздухе продолжительное время до красного каления без заметного окисления. Высокохромистая сталь, содержащая более 0,3% C, очень тверда и трудно поддается обработке даже самыми твердыми резцами, поэтому стараются брать сталь с меньшим содержанием углерода.

Высокохромистая сталь применяется для различных изделий, подвергающихся длительному нагреванию на воздухе — труб электрических печей, тиглей и пр. В электровакуумном производстве высокохромистая сталь применяется для впаивания вводов в стекло в рентгеновских трубках и генераторных лампах, а также для некоторых внутренних частей радиоламп.

Детали из хромовых сплавов не могут быть очищены отжигом в тех же условиях, как никель или железо.

Оксид хрома (Cr_2O_3) не восстанавливается водородом, содержащим влагу или следы кислорода.

Поэтому отжиг изделий из таких сплавов должен производиться в печах, в которые не могут попадать и следы воздуха, а водород, подаваемый в них, должен быть тщательно очищен от влаги и кислорода.

Лишь при соблюдении этих условий поверхность отжигаемых деталей из хромовых сплавов оказывается чистометаллической.

МЕДЬ

Свойства. Медь — металл красного цвета, мягкий и тягучий. Она хорошо поддается всякого рода механической обработке. Удельный вес 8,9. Температура плавления чистой меди 1083°. Совершенно чистая медь заметно испаряется в вакууме только при температуре порядка 900°, однако небольшие примеси делают медь сильно испаряющейся в вакууме уже при гораздо более низких температурах. Например, медь с примесями хлористых соединений будет переноситься на другие части прибора уже при нагревании до 450°, так как хлористая медь CuCl летуча и, разлагаясь при некоторых условиях, будет оставлять осадок меди или ее окиси, например, на внутренней поверхности стеклянной колбы лампы.

Медь обладает очень хорошей теплопроводностью и большим коэффициентом теплового расширения $\alpha = 166 \cdot 10^{-7}$ (линейный).

Чистая медь имеет весьма малое удельное электрическое сопротивление (см. табл. 1), уступая в этом отношении только серебру. Однако примеси очень сильно увеличивают сопротивление меди, даже если некоторые из них находятся в очень небольших количествах. Так, 0,1% Fe увеличивает удельное сопротивление меди более чем в 1,5 раза.

Зависимость электро-сопротивления меди от количества различных примесей дана на рис. 44.

Медь — немагнитный металл. При обыкновенной температуре на воздухе медь немного окисляется и темнеет.

Если вычистить поверхность меди так, чтобы она не пачкала белую бумагу, и через несколько часов опять протереть ее бумагой, то на последней останется черный налет окиси меди (CuO), образующийся при окислении меди при низкой температуре. При нагревании на воздухе эта пленка окиси черного цвета образуется быстрее и бывает толще. При более высоких температурах

(выше 700°) при окислении меди образуется закись меди (Cu_2O), красного цвета. Помимо цвета, закись отличается от окиси тем, что она очень прочно пристает к поверхности меди и трудно с нее удаляется, тогда как окись CuO образует рыхлую, легко снимаемую пленку.

Из кислот хорошо растворяет медь азотная HNO_3 ; соляная и серная действуют лишь при нагревании.

Сорта и применение. Различают в основном два сорта меди в зависимости от способа ее получения и очистки (рафинирования) от примесей — медь горячей рафинировки и электролитическую.

Медь горячей рафинировки содержит 0,2—0,3% примесей. Электролитическая, катодная медь содержит лишь от 0,02 до 0,05% примесей и является материалом с очень хорошей электропроводностью. Из катодной меди отливают чушки-вайрбарсы, которые далее прокатывают в полосы или прутки и волочат в проволоку. При отливке можно путем тщательного раскисления получить особый сорт бескислородной меди, в обычной же меди всегда содержится кислород. Тонкие размеры проволоки получают волочением в холодном состоянии.

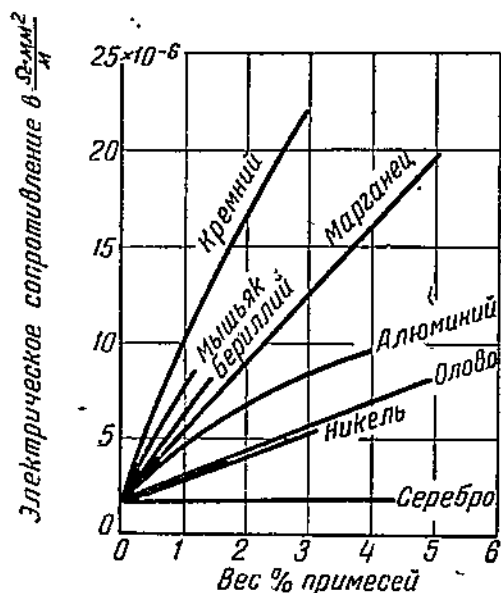


Рис. 44. Влияние примесей на удельное электрическое сопротивление меди.

Так как медь гартуется (приобретает твердость, наклеп) при холодной обработке, то ее иногда подвергают отжигу.

Свыше 50% всей меди идет для электротехнических целей, главным образом как проводниковый материал. Для этого применяется почти исключительно чистая электролитическая медь с содержанием меди не ниже 99,9% (ОСТ 8091, марка М1).

Из меди делают всякого рода шины и провода от самых больших сечений до тонких проводников. Иногда медные провода лудят для большей устойчивости против окисления.

В электровакуумной технике медь применяется для проводников, подводящих ток к арматуре лампы, как внешних, так и внутренних. Внешние проводники делаются из меди в виде проволоки, ленты или контактов; медные электроды-проводники применяются внутри вакуумных осветительных ламп.

Большое значение в вакуумной технике, главным образом при производстве рентгеновских трубок, мощных генераторных и мощных осветительных ламп, имеет применение медных цилиндров, спаянных со стеклом, которые в большинстве случаев употребляются в качестве анодов с внешним (воздушным или водяным) охлаждением; для этой цели медь очень удобна благодаря своей хорошей теплопроводности, а также удобству спайки ее со стеклом.

Медные внешние аноды получили некоторое применение и в мелких электронных лампах (полуметаллические малогабаритные радиолампы «Кеткин»).

Благодаря хорошей теплопроводности иногда из меди делают стойки (траверсы) сеток радиоламп, чтобы улучшить условия охлаждения сетки.

Обработка в электровакуумном производстве. Медь хорошо подвергается механической обработке — штампуются и т. д. Контактной электросварке медь почти не поддается из-за малого удельного сопротивления.

Медь хорошо паяется; обычно пайку производят с применением латунного или серебряного припоя. Медь очищают от поверхностных загрязнений травлением в азотной кислоте или в смеси азотной и серной кислот. Необходимо при этом избегать наличия даже следов хлористых соединений в кислотах, так как может образоваться хлористая медь (CuCl), которая будет легко испаряться в вакууме (см. выше).

Обычные сорта меди нельзя отжигать в водороде, так как она делается после этого хрупкой и даже иногда дает трещины. Это происходит потому, что водород легко проникает в горячую медь, в которой, как было указано выше, остается немного кислорода в виде закиси меди (Cu_2O).

При этом происходит реакция восстановления меди из закиси: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, причем водяной пар, образующийся при реакции, в отличие от водорода, не может растворяться в меди и легко проникать сквозь нее, а оставаясь внутри металла в местах образования, разрывает металл и ослабляет сцепление зерен меди, производя растрескивание (рис. 45, 46). Этот недостаток в настоящее

время устраняется применением специального сорта бескислородной меди (см. выше), в которой не происходит вышеописанных явлений, в частности — появления хрупкости при отжиге в водороде.

Все же отжигом меди в водороде следует пользоваться осторожно, так как после отжига медь делается исключительно мягкой, во всяком случае температура отжига должна быть не выше 600° .

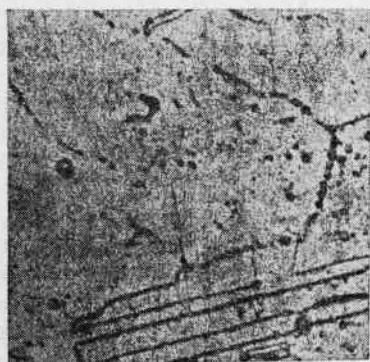


Рис. 45. Микроструктура меди, содержащей кислород. Видны включения, содержащие Cu_2O , между кристаллами ($\times 500$).

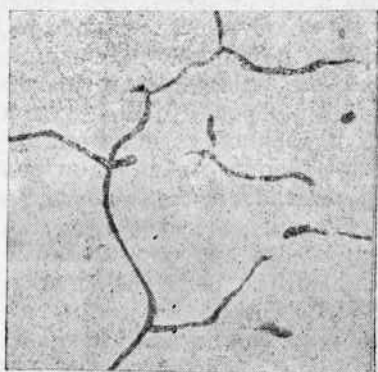


Рис. 46. Тот же металл, что и на рис. 45, но после отжига в H_2 при 800° . Видны образовавшиеся трещины ($\times 500$).

Сплавы меди. Кроме чистой, красной меди имеют значение некоторые ее сплавы. Наиболее важным является сплав из 60—65% Cu и 35—40% Zn, называемый латунью или желтой медью.

Латунь — сплав золотисто-желтого цвета, тверже и прочнее красной меди; температура плавления около 900°C ; в отношении электропроводности и теплопроводности сильно уступает красной меди. Окисляется на холоду и при нагревании меньше, чем медь. Травится и паяется так же, как красная медь.

Латунь применяется весьма широко. В электротехнике из нее делают подсобную арматуру, части выключателей, рубильников, осветительной арматуры и т. п.

В электровакуумном производстве латунь находит себе применение лишь как материал внешних частей ламп. Применению ее внутри ламп мешает очень легкая испаряемость цинка. Последний заметно летит в вакууме уже при 500° и дает иногда налет в лампе уже при нагреве стекла в печи во время откачки.

Из латуни делают цоколи осветительных ламп, генераторных ламп, внешнюю арматуру рентгеновских трубок, клеммы, штырьки и прочие изделия, где требуются хорошие механические свойства и стойкость к атмосферным влияниям.

Однако латунь часто сверху покрывают еще защитным слоем никеля.

Бронза содержит 10—13% Sn и 87—90% Cu, с некоторыми другими добавками (фосфор). Это — красно-желтый металл с хорошими механическими свойствами.

Бронза применяется для проводов благодаря своей довольно хорошей электропроводности и большому сопротивлению на разрыв (70 кг/мм^2), т. е. почти в два раза большому, чем у меди.

Бронза применяется также в машиностроении для различных частей машин и станков. В электровакуумном производстве бронзовая проволока применяется в качестве сердечника для намотки спиралей из вольфрамовой проволоки для осветительных ламп накаливания. Здесь имеют значение прочность бронзы и легкость растворения ее в кислоте (азотной HNO_3).

В последнее время бронза применяется для некоторых внешних частей ламп.

Алюминий

Свойства. Алюминий — металл белого цвета, мягкий и тягучий. Удельный вес его 2,7, так что он принадлежит к так называемым легким металлам.

Температура плавления 659° . При нагревании механические свойства его резко ухудшаются, и алюминий становится хрупким.

При нагревании до температуры плавления в вакууме алюминий заметно не испаряется. Линейный коэффициент теплового расширения $226 \cdot 10^{-7}$.

Чистый алюминий имеет малое удельное электрическое сопротивление и в этом отношении лишь немного уступает меди (см. табл. 1).

Алюминий — немагнитный металл. При обычных условиях он мало поддается окислению, однако это его свойство зависит не от трудности соединения с кислородом. Алюминий очень энергично соединяется с кислородом, выделяя при этом огромное количество теплоты.

Относительная же устойчивость его на воздухе при обычной температуре объясняется защитным действием тонкой, незаметной на глаз пленки окиси (Al_2O_3), образующейся при действии кислорода воздуха. При сильном нагревании в присутствии кислорода, особенно в раздробленном состоянии, алюминий может энергично гореть.

Оксид алюминия (Al_2O_3) — очень твердое, прочное, огнеупорное (температура плавления 2050°) химически стойкое вещество и очень хороший изолятор даже при высоких температурах (см. ниже).

Поэтому искусственное поверхностное окисление алюминия часто применяется в тех случаях, когда хотят повысить его химическую стойкость, увеличить твердость или придать поверхности изолирующие свойства.

Эта же поверхностная пленка окиси придает алюминию целый ряд неприятных свойств. Так, пайка алюминия очень трудна и производится лишь с применением специальных приемов; сварка также представляет большие затруднения; обычная точечная, или шовная электросварка дает результаты лишь при применении специальных устройств для регулировки времени и тока сварки.

Алюминий травится кислотами — соляной (HCl), серной (H_2SO_4); крепкая азотная кислота на него почти не действует.

Щелочи (KOH, NaOH) сильно растворяют алюминий, в особенности при нагревании.

Применение. Алюминий и сплавы с большим содержанием его получили за последнее время широкое применение.

Главным достоинством этих материалов является их легкий удельный вес (не выше 3) при достаточно большой механической и химической прочности.

Поэтому эти сплавы имеют очень большое значение во многих отраслях машиностроения.

Наиболее важный алюминиевый сплав, применяемый здесь, — дуралюмин с добавками 4,5% Cu, 0,6% Mn, 0,8% Mg и других примесей.

В электротехнике применяют чистый алюминий, пользуясь его хорошей электропроводностью.

Как видно из табл. 1, алюминий имеет удельное сопротивление лишь в 1,5 раза большее, чем у меди, а удельный вес более чем в три раза ниже. Алюминиевый провод того же сопротивления, что и медный, весит в два раза менее последнего.

Сопротивление алюминия сильно повышается в присутствии примесей.

Благодаря указанным свойствам чистый алюминий применяется для проводов взамен меди.

Неприятным свойством алюминиевых проводников является трудность осуществления хорошего контакта при их соединении из-за затруднительности сварки и пайки алюминия.

Кроме того, алюминий в последнее время получил значение как материал для изготовления электролитических конденсаторов, для которых используются хорошие изолирующие свойства окисной пленки на алюминии. Такой конденсатор обычно состоит из двух алюминиевых пластин (или лент), на одной из которых (анодной) окисная пленка несколько утолщена и упрочнена искусственно.

Между пластинами помещается электролит в виде жидкости или пасты. Упрочненный окисный слой на алюминии служит изоляционной прокладкой конденсатора, емкость которого может быть сделана весьма большой из-за малой толщины слоя Al_2O_3 и сравнительно большой его диэлектрической постоянной.

Такие конденсаторы особенно распространены сейчас в радиоприемниках.

В электровакуумном производстве алюминий находит себе небольшое применение. Естественно, что из-за низкой температуры плавления он может применяться лишь для частей холодной и внешней арматуры. Ценным свойством алюминия, используемым в электровакуумной технике, является его малая распыляемость в газовом разряде. Поэтому алюминий применяют часто в качестве холодного электрода в газовых разрядных трубках, например в патронах для разрядников (громоотводов) (рис. 47), гейслеровских трубках для проверки вакуума и т. д. Кроме того, алюминий применяется в качестве материала для цоколей ламп.

Благодаря большому сродству с кислородом алюминий применяется часто в качестве восстановителя для получения некоторых металлов (например бария) из их окислов.

Обработка и очистка. Специальные методы обработки применяются для пайки и сварки алюминия. Точечная сварка его должна производиться при точной регулировке времени сварки (иногда очень короткого).

Пайка производится с применением специальных флюсов, содержащих обычно фтористые соединения.

Очистка поверхностей алюминиевых изделий производится обычно травлением в соляной кислоте или щелочи (теплым раствором NaOH). Часто травят также слабой азотной кислотой. При этом поверхность алюминия получает приятный матовый оттенок.

Отжиг в водороде не применяется.

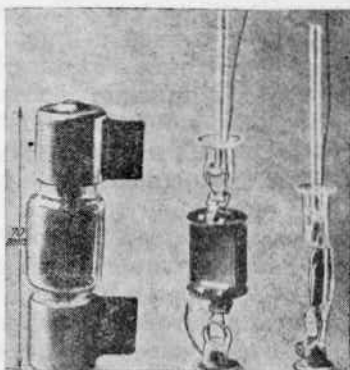


Рис. 47. Разрядная трубка с алюминиевыми электродами.

СЕРЕБРО

Серебро — мягкий металл белого цвета с температурой плавления 960°C . Обладает максимальной электропроводностью из всех металлов. На воздухе при нагревании не окисляется, почему и причисляется к благородным металлам. Легко соединяется с хлором и серой, хорошо растворяется в азотной кислоте.

Серебро является ценным металлом, сравнительно редко применяемым в технике. Оно получается из руд, содержащих очень часто свинец и целый ряд других металлов.

В электровакуумной технике серебро применяется главным образом для создания электропроводящих пленок, а также в качестве подкладки в светочувствительном слое цезиевых фотоэлементов.

Тонким слоем серебра покрываются иногда медные проводники, подводящие ток к электронным лампам, работающим на очень коротких волнах, для того чтобы создать меньше сопротивления токам высокой частоты, проходящим по поверхности проводника. Здесь серебрение производится электролитическим осаждением из цианистого раствора.

Более часто приходится серебрить поверхность изоляторов, например внутреннюю поверхность стеклянных колб. Эта обработка применяется иногда для защиты прибора от вредных действий электрических зарядов, скопляющихся на стенках колбы (например в вакуумных трубках для телевизоров), для создания серебряной подкладки под светочувствительным слоем фотоэлементов в стеклянных

ных сосудах Дьюара для уменьшения нагревания лучистой теплотой. Такое серебрение нельзя производить электролизом, поэтому его производят химическим путем. Для этого обычно применяют аммиачный раствор окиси серебра, который наливают в колбу для посеребрения ее изнутри и прибавляют туда же раствор сахара или формалина. При этом происходит восстановление серебра, которое покрывает блестящим зеркальным слоем стенки колбы. Таким же образом наносят зеркальную поверхность на внешнюю часть колбы в осветительных рефлекторных лампах.

Можно наносить тонкие серебряные слои на внутреннюю поверхность колб также испарением серебра в вакууме или катодным распылением серебряного электрода в атмосфере водорода, однако этот способ дорог и непрозрадителен.

В некоторых случаях серебряная жечь применяется для пассивирования катодов цезиевых фотоэлементов, так как поверхность серебра становится светочувствительной после окисления ее электрическим разрядом в кислороде и нанесения цезиевого слоя. Перед помещением в прибор серебряные электроды очищаются обычно путем отжига на воздухе или в водороде (около 600°) с последующим травлением поверхности аммиаком и азотной кислотой, а иногда раствором цианистого калия.

Из сплавов серебра имеет значение лишь так называемый серебряный припой, являющийся сплавом серебра и меди и применяющийся для пайки медных деталей некоторых ламп.

Защитные покрытия на металлах

Как уже было указано, некоторые металлы, в особенности железо, могут подвергаться влиянию атмосферы и при этом разрушаться — ржаветь. Часто такое разрушение металла от действия атмосферы называется коррозией, которая начинается с поверхности металлического предмета; одним из способов борьбы с ней является покрытие этой поверхности защитным слоем вещества, устойчивого в отношении атмосферных воздействий.

Защитные покрытия могут состоять из самых разнообразных веществ: различают два основных типа покрытий — неметаллические и металлические.

Неметаллические покрытия наиболее часто применяются в форме окраски изделий. Окраска обычно преследует цели защиты от ржавления и улучшения внешнего вида изделия. Наиболее часто для окраски деталей электротехнических приборов служат различные лаки.

Покрытие лаками во многих случаях хорошо предохраняет металл от ржавления и придает хороший внешний вид поверхности — блестящий или рисунчатый (например кристалл-лак); так, железные колбы цельнометаллических ламп покрываются слоем лака из искусственных смол.

Одним из видов химического окрашивания, а чаще подготовки к лакировке, служит так называемое фосфатирование, или парке-

ризация. Для проведения паркеризации железные изделия, предварительно очищенные с поверхности, загружают в бак с раствором, содержащим фосфорнокислые соли железа и марганца с примесью свободной фосфорной кислоты и некоторых специальных добавок.

После 3—4 час. кипячения в таком растворе на поверхности железа образуется корка нерастворимых фосфорнокислых солей (фосфатов) железа и марганца. Эта корка придает изделию черный цвет и защищает от ржавления. Очень часто паркеризованное изделие сверху покрывают лаком. Этот способ окраски применяется в электровакуумном производстве, например при изготовлении из железа цоколей некоторых ламп.

Однако всякого рода окраска, в том числе и паркеризование, обладает особенностью, делающей эту обработку не всегда применимой для электротехнических изделий.

Поверхностный слой, наносимый при окраске, обладает изолирующими свойствами, поэтому это защитное покрытие не может применяться для деталей, служащих контактами, например для цоколей осветительных ламп.

Более распространенными в электротехнике являются металлические покрытия, дающие проводящий слой; на железе применяются покрытия для защиты от ржавления, а на других металлах (медь, латунь) — с декоративной целью.

Защита от ржавления производится путем нанесения на поверхности слоя металла, менее поддающегося атмосферным воздействиям.

Необходимо отметить, что атмосферная устойчивость не всегда бывает ниже у легкоокисляющихся металлов, так как здесь кроме легкости окисления решающую роль играет строение поверхностной пленки, получающейся в результате окисления металла.

Если металл окисляется легко и энергично, но получающаяся пленка окислов плотна, то окисление сразу же прекращается, как только окислился тончайший поверхностный слой. Таковы условия окисления алюминия и отчасти цинка, более склонных к окислению, чем, например, железо, однако менее поддающихся коррозии, чем последнее, так что очень часто железные предметы покрывают слоем цинка или алюминия в качестве защитных покрытий.

Оказывается, во многих случаях выгоднее защитные покрытия из металла, более стойкого к коррозии, но менее благородного, т. е. легче окисляемого.

Это объясняется тем, что в случае царапин на покрытой поверхности в присутствии влаги образуется гальванический элемент (металл изделия — слой влаги — металл покрытия), причем окисление одного из металлов усиливается, а другого уменьшается под влиянием электродвижущей силы этого элемента.

Уменьшается окисление у более благородного металла, поэтому, например, слой цинка на поверхности железа будет задерживать его окисление, если даже он будет поврежден, слой же металла более благородного, чем железо, например меди, может в случае повреждения его даже увеличивать коррозию изделия.

Металлические защитные покрытия в настоящее время наносятся в основном способом распыления (способ Шооп — шоопирование) и электролитическим (гальваностегия).

Первый способ заключается в том, что изделие, хорошо вычищенное с поверхности, подвергается опрыскиванию струей мелко распыленного расплавленного металла.

Металл поступает в виде проволоки в пульверизатор, в котором он плавится в ацетиленовом пламени и разбрызгивается сильной струей воздуха.

Таким образом удобно наносить защитные покрытия из свинца, алюминия, цинка, латуни, меди и т. д.

Шоопирование обычно применяется для покрытия крупных изделий.

Большинство защитных покрытий наносится гальваническим путем. Для этого покрываемое изделие делается катодом в ванне, содержащей раствор соли соответствующего металла.

В большинстве случаев осаждение металла из раствора производится путем пропускания тока в ванну из внешней цепи. Но существует другой, так называемый контактный, способ покрытия. Этот способ основан на том, что одни металлы способны вытеснять другие из солей, и при помещении, например, железного предмета, находящегося в соприкосновении с куском алюминия, в раствор соли олова последнее будет осаждаться на поверхности железного предмета, а алюминий будет переходить в раствор.

Гальваническое осаждение применяется для получения защитных покрытий из цинка, олова, кадмия, меди, латуни, никеля, хрома и некоторых других металлов.

Электролитическое оцинковывание является весьма распространенным способом покрытия железа.

В качестве электролита применяется обычно раствор сернокислого цинка (цинкового купороса) с различными добавками, как то: борной кислоты, декстрина и др.

Как уже было указано, оцинковывание хорошо предохраняет железо от ржавления, но дает мягкий, серого цвета поверхностный слой. Оцинковывание удобно в массовом производстве и применяется часто в электротехнике. Одним из наиболее важных случаев применения оцинковывания в ламповом производстве является оцинковывание железных цоколей осветительных ламп. Для этого цоколи загружаются во вращающиеся барабаны, в которых и производится осаждение цинка при постоянном перемешивании для получения равномерного слоя.

Также для предохранения от ржавления иногда применяется электролитическое лужение.

Большое значение имеет никелирование. Никелевое покрытие довольно твердо и прочно, хорошо полируется и имеет блестящий белый цвет. Никелирование производится раствором, содержащим сернокислый никель (никелевый купорос) с другими добавками, например хлористым никелем, борной кислотой и др. Покрытие производится при плотности тока $0,5 \text{ A/dm}^2$ и выше. Анодом служит чистый никель. Никелирование мелких деталей производится часто

во вращающихся барабанах и колоколах (рис. 48, 49). Наиболее часто никелируются медные и латунные изделия, применяется никелирование и для покрытия железа, но тогда должна быть проведена предварительно хорошая подготовка железа (иногда железо сначала покрывают медью, а затем уже никелируют).

В электровакуумном производстве никелируют внешнюю арматуру крупных приборов — мощных генераторных ламп, ртутных

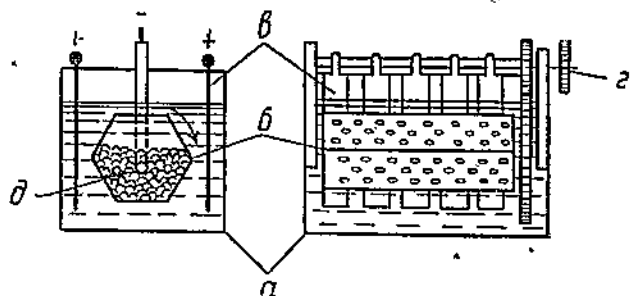


Рис. 48. Схема барабана для гальванического покрытия мелких деталей:

а—ванна, б—барабан, в—аноды, з—привод для вращения барабана, в—покрываемые детали.

выпрямителей, рентгеновских трубок, а также иногда мелкие цоколи, штырьки, клеммы, большей частью — латунные.

Иногда никелируют железную ленту, из которой затем штампуют детали внутренней арматуры ламп (аноды, экраны и пр.). Из никелированного железа изготавливаются также основания цельнометаллических ламп.

Электролитическое и контактное омеднение применяется для стальной проволоки, идущей на внутренние крепления в лампах, а также для некоторых железных деталей цельнометаллических ламп (колбы, штенгель, основание).

Одним из наилучших современных металлических защитных покрытий является покрытие кадмием — кадмирование. Кадмирование производится электролитически, подобно оцинковыванию, но дает более светлый слой, хорошо защищающий железо от коррозии. Кадмирование у нас еще мало распространено из-за дороговизны и дефицитности кадмия.

Хромирование является более дорогим способом покрытия. Слой хрома осаждается электролитически из раствора, содержащего обычно хромовую кислоту.

Одним из лучших является следующий состав: 250 г хромового ангидрида (CrO_3) и 6—7 г серной кислоты (H_2SO_4) на 1 л воды.

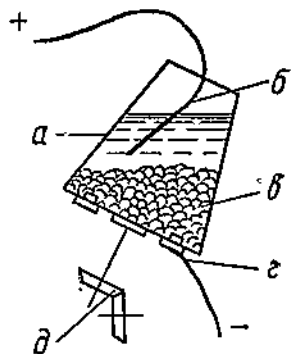


Рис. 49. Схема колокола для гальванического покрытия мелких деталей:

а — ванна-колокол, б — анод, в — покрываемые детали, з — скользкий катодный контакт, в — привод для вращения колокола.

После проработки такая ванна дает хороший хромовый осадок, работающий при 50°C и плотности тока около 40 A/дм^2 .

Хромовый осадок блестящего, серебристого цвета, очень тверд и прочен.

Хромируют главным образом инструмент и приспособления (штампы и т. д.), но в последнее время хромирование применяется и для некоторых деталей электровакуумных приборов, например для рентгеновских трубок.

Необходимо отметить, что перед всяким электролитическим покрытием нужна тщательная очистка покрываемой поверхности. Эта очистка производится травлением и электролитическим или механическим обезжириванием.

Электролитическое обезжиривание состоит в том, что изделие делают катодом в растворе соды, цианистого калия, фосфорнокислых солей и пр.; механическое — заключается в протирке изделия специальными составами, например мелкой известью при помощи щеток с последующей промывкой, а также очисткой поверхности пескоструйкой. После осаждения слоя также очень часто изделие полируют (глянцуют) щетками, употребляя специальные полировочные пасты.

Глава 4

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВПАИ В СТЕКЛО

Одной из важнейших деталей конструкции каждого электровакуумного прибора является металлический впай в стекло. Такой впай должен удовлетворять целому ряду требований, из которых главные — достаточная электропроводность и герметичность (газонепроницаемость).

Материалами для впаев в стекло являются металлы, по возможности имеющие большую электропроводность, хорошо смачиваемые размягченным стеклом и остающиеся с последним в плотном соединении при различных переменах температуры.

Для достижения хорошего смачивания может играть большую роль характер окисления металла.

Поверхность металла хорошо смачивается стеклом, размягченным при нагревании, в том случае, если металл не окисляется при этом нагревании (платина) или же образующийся окисел получается на поверхности металла в виде плотной, сплошной пленки, хорошо смачиваемой стеклом (например, окисел меди).

В случае образования окислов в виде рыхлого, пористого слоя, легко отстающего от металла (окисел меди, окисел железа), нельзя получить доброкачественный, герметический впай, так как смачивание такой поверхности стеклом будет затруднено.

Естественно, что металл впай должен иметь температуру плавления выше, чем максимальная температура, применяемая при впаивании для размягчения данного сорта стекла.

Еще одним условием получения доб герметического впаивания является в большинстве случаев достаточная близость коэффициентов теплового расширения металла и спаиваемого с ним стекла. Действительно, если рассмотреть процесс изготовления такого впаивания, то оказывается, что стекло соединяется плотно с металлом при нагревании, когда оно мягко; далее спай остывает, причем имеет место сокращение размеров металлического электрода и отверстия в стекле, в которое он впаиван.

Первым случаем может явиться такой, когда металл будет иметь коэффициент теплового расширения больший, чем стекло, в которое он впаиван. Тогда при охлаждении после впаивания металл будет сокращаться в размерах больше, чем стекло, и между металлом и стеклом останется зазор, — впаив будет неплотным и негерметичным.

Если же коэффициент теплового расширения металла меньше, чем у стекла, то при охлаждении стекло будет сокращаться больше, чем металл, будет сдавливать последний и может разрушиться, треснуть из-за возникающих усилий.

Самым благоприятным будет тот случай, когда коэффициенты теплового расширения металла и стекла весьма близки; разности в сокращении частей впаивания при охлаждении не получается, и впаив сохраняется целым и герметичным при понижении температуры до полного охлаждения.

В табл. 8 приводятся значения линейного коэффициента теплового расширения для различных металлов при обычной температуре.

Таблица 8

Металл	Химическое обозначение	$\alpha \cdot 10^7$	Металл	Химическое обозначение	$\alpha \cdot 10^7$
Алюминий	Al	226	Платина	Pt	89
Медь	Cu	166	Вольфрам	W	44
Железо	Fe	117	Молибден	Mo	49
Никель	Ni	128	Тантал	Ta	65

Однако в настоящее время имеется способ впаивания в стекло металлов с коэффициентом теплового расширения, сильно отличающимся от такового для стекла, с которым металл спаивается. Этот способ изложен в дальнейшем при рассмотрении так называемых полых сплавов.

В дальнейшем рассмотрены следующие металлы, спаиваемые (практически) со стеклом.

ПЛАТИНА

Платина представляет собой серовато-белый блестящий металл, довольно мягкий. Температура плавления 1773°C . При нагревании на воздухе совершенно не окисляется. По своим свойствам платина является почти идеальным металлом для впаивания в обычные сорта стекла.

Смачивание стеклом здесь обеспечивается вполне, так как на поверхности платины не образуется окислов при нагревании.

Коэффициент теплового расширения платины очень близок к таковому для обычных сортов стекла (известково-натровых).

В силу довольно высокой тугоплавкости нет опасности расплавления ввода даже при впаивании в тугоплавкое стекло.

Благодаря этим свойствам платина стала классическим металлом для впаивания в стекло в различных лабораторных приборах и в качестве такового вошла и в производство электровакуумных приборов.

Однако большая дороговизна (в несколько раз дороже золота) и дефицитность платины заставили искать для замены ее другой подходящий материал, который в настоящее время и найден (платинит). Особенно это касается ламп массового производства, например осветительных ламп накаливания, для удовлетворения производства которых платиной в настоящее время нехватало бы всей мировой добычи этого металла.

Однако платина как металл для впаивания в стекло до сих пор сохраняет значение в более дорогих приборах немассового производства: рентгеновских трубках, генераторных лампах и т. п., где выгодно получать впай очень хорошего качества, не считаясь с затратами, и где часто применяется более тугоплавкое стекло, впаивание в которое не выдерживает иногда заменитель платины — платинит.

Впаиваемый электрод никогда не делают целиком из платины, а из этого металла делается лишь участок длиной в несколько миллиметров, впаиваемый в стекло; к этому кусочку привариваются с обеих сторон проводники из других металлов (меди, никеля).

Очень часто платиновые вводы делают в виде ленты (сплюсненной проволоки), чтобы уменьшить возможность существования каналов внутри, а также увеличить теплоотдачу ввода и таким образом повысить возможность нагрузки его током.

ПЛАТИНИТ

В качестве заменителя платины было предложено много различных материалов, но не все они имеют в настоящее время практическое значение.

Вопрос сводится в основном к удобству получения хорошего впаивания в массовом производстве, т. е. легкости смачивания стеклом поверхности металла и приближению коэффициента теплового расширения материала к таковому для платины.

Можно было бы идти и другим путем, а именно — подгонять коэффициент теплового расширения стекла под коэффициент теплового расширения металла, хорошо смачиваемого стеклом, но этот путь не получил значения для массовой продукции, где оказалось выгоднее сохранить в общем давно известный и удобный ассортимент стекол с коэффициентом теплового расширения под платину.

Для того чтобы получить материал с нужным коэффициентом теплового расширения, равным таковому для платины (линейный

89-10-7), обычно используют железо-никелевые сплавы (см. ниже), из которых можно выбрать сплав с любым коэффициентом теплового расширения, начиная с такового для чистого никеля и почти до нуля.

Сплав ферроникель, содержащий 50% Fe и 50% Ni, обладает коэффициентом расширения, близким к таковому для платины.

Однако этот сплав не удовлетворяет другому условию — он плохо смачивается стеклом. При нагревании на воздухе во время впаивания ферроникель заметно окисляется, покрывается рыхлой коркой окалины (окислы железа и никеля), и впаив получается недоброкачественный. Поэтому были предложены способы защиты ферроникелевого сердечника от окисления. Одним из них является покрытие его слоем платины, так что ее содержание в металле будет свыше 20% по весу. Такой металл (альдред) все-таки слишком дорог, поэтому был предложен способ защиты от окисления путем введения в сплав хрома (белый платинит), однако наиболее распространенным в настоящее время заменителем платины является так называемый красный платинит (думет, копперклад). В этом материале для защиты ферроникелевого сердечника от окисления применено покрытие его слоем меди.

Красный платинит получается путем покрытия медью сердечника из ферроникеля, имеющего коэффициент теплового расширения несколько меньший, чем у платины, чтобы компенсировать влияние слоя меди, имеющей значительно больший коэффициент расширения. Обычно берется ферроникель, содержащий около 43% Ni и 57% Fe.

Существуют два основных способа изготовления платинита — электролитический и горячий.

Электролитический способ состоит в том, что хорошо очищенный стержень из ферроникеля диаметром около 10 мм опускается в электролитическую ванну, содержащую раствор медного купороса, и покрывается в ней слоем меди нужной толщины так, чтобы вес стержня увеличился при этом на 35%. Далее следуют проковка в нагретом состоянии и протяжка до нужного диаметра.

Этот способ распространен в Европе, в частности применяется и у нас. Недостатком этого способа является сравнительно слабое сцепление электролитически наращенного слоя меди с сердечником, отчего имеется большая вероятность наличия внутренних каналов и, следовательно, течей сквозь самую проволоку.

Несколько более совершенным, но и более трудным, является американский горячий способ.

По этому способу ферроникелевый сердечник диаметром 25 мм, тщательно обточенный, отжигается в водороде и вкладывается внутрь медной трубки, имеющей внутренний диаметр немного больше диаметра сердечника. Между сердечником и трубкой прокладывается тонкий листок припоя (латунь, серебро).

После предварительной проковки сердечник с трубкой нагревается в атмосфере водорода до температуры плавления припоя, затем проковывается и волочится обычным способом.

Полученная любым способом платинитовая проволока покрывается с поверхности сплавленным, стеклообразным слоем борно-

кислого калия или натрия (буры), для чего сначала проволока проходит через печь окисления на воздухе при 700°C , где покрывается слоем закиси меди (Cu_2O), далее проволока проходит последовательно через несколько ванн с раствором борнокислой соли и печей после чего она имеет поверхность красного цвета (Cu_2O), покрытую стекловидным слоем сплавленной борнокислой соли.

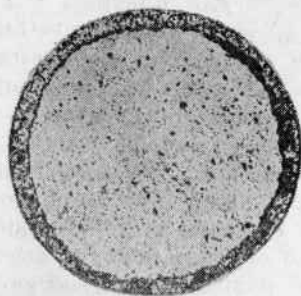


Рис. 50. Микрофотография поперечного разреза платиновой проволоки ($\times 300$).

Таким образом платинитовая проволока состоит из ферроникелевого сердечника, покрытого слоем меди, дающей проволоке хорошую электропроводность и защищающей сердечник от окисления; поверхность медного слоя несет пленку закиси меди, дающей хорошее сцепление и возможность совершенного смачивания меди борнокислым слоем; наконец, самым верхним слоем является стекловидный слой сплавленных борнокислых солей, обеспечивающий быстрое и совершенное спаивание платинита со стеклом (рис. 50).

Обычными дефектами платинита являются внутренние каналы и трещины медной оболочки, причиняющие течи; темные или черные пятна, указывающие на отсутствие в этих местах меди или на слишком сильное ее окисление и приводящие к плохому впаиванию платинита в стекло, к пузырям и капиллярам на месте впаив, так как окислы железа и никеля, а также окись меди (в отличие от закиси ее) образуют на поверхности пористый слой, плохо смачиваемый стеклом. Могут быть также дефекты по причине отсутствия или разрушения верхней пленки боратов. В случае отсутствия пленки медный слой легко может окислиться и почернеть и смачивание стеклом будет затруднено. Разрушение пленки боратов может последовать в результате долгого хранения во влажной атмосфере, так как бораты калия и натрия гигроскопичны; поэтому платинит необходимо хранить в упаковке, защищающей его от действия влаги (пергамент, фольга, герметические коробки). При впаивании платинита, имеющего поверхность, насыщенную влагой (белесоватые пятна на поверхности), неизбежно образование пузырей. Избежать этого можно, пропуская платинит перед впаиванием через печь при $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ для обезвоживания пленки боратов и сплавления их в стекловидный слой. Платинит применяется в настоящее время в большинстве типов

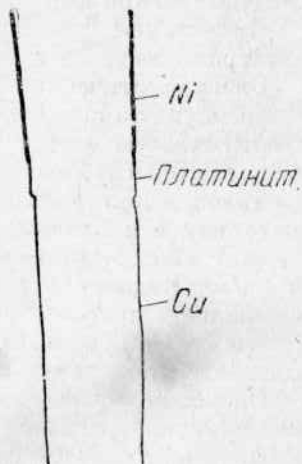


Рис. 51. Составной электрод: медь — платинит-никель.

ламп массового производства, где он впаивается в легкоплавкие стекла, имеющие коэффициент теплового расширения, близкий к таковому для платины (рис. 51). Для впаивания в более тугоплавкие сорта стекла платинит обычно не применяется, так как здесь может быть сильное окисление.

Контроль платинита обычно производится путем осмотра, при помощи которого можно обнаружить большинство указанных выше дефектов; коэффициент теплового расширения можно вычислить из данных химического анализа, но обычно считается обязательным проведение производственной пробы из каждой партии платинита с испытанием ламп на натекание.

ВОЛЬФРАМ И МОЛИБДЕН

В качестве материалов для сплошных впаев применяются также вольфрам и молибден.

Достоинствами этих металлов в данном случае будут: тугоплавкость, позволяющая впаивать их в трудно размягчаемые сорта стекла, хорошая смачиваемость их поверхности стеклом, а также высокая электропроводность, позволяющая пропускать через такие вводы сравнительно большие токи.

Однако эти металлы имеют сравнительно низкий коэффициент теплового расширения и поэтому могут впаиваться лишь в специальные сорта стекла, более тугоплавкие и дорогие, чем обычные. Эти стекла имеют коэффициент теплового расширения, близкий к таковому для вольфрама и молибдена, и у нас носят соответственно названия, указывающие род металла, могущего впаиваться в это стекло, например «молибденовое стекло».

Вольфрамовые и молибденовые вводы изготавливаются в виде прутков диаметром от 0,5 до 7—8 мм, иногда сплюснутых в месте спаивания в стекло (рис. 52). Пруток металла должен быть предварительно хо-



Рис. 52. Вольфрамовые стержни в качестве вводов накала в ножке мощной проекционной лампы.

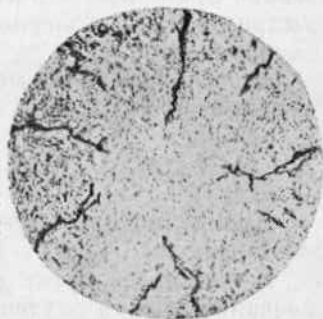


Рис. 53. Микрофотография поперечного разреза вольфрамового стержня. Видны трещины.

рошо очищен, во-первых, для получения плотного спаивания, а во-вторых, для лучшего обнаружения трещин и каналов, могущих быть в прутке и неизбежно вызывающих натекание в приборе. Понятно, что в случае обнаружения трещин прутки должны быть забракованы (рис. 53).

Перед запайкой в ножку (или колбу) прутки обычно покрываются слоем стекла или наматыванием куска стеклянной палочки (штабика) при нагревании в пламени сильной газовой горелки со сплавлением при этом витков спирали в одно целое, или надеванием на место будущего впая отрезка стеклянной трубки и сплавлением ее с прутком также в горелке.

Пруток, покрытый стеклом, подвергается далее заштамповке в ножку или запайке в колбу. При операциях запайки в стекло вольфрамовых и молибденовых вводов очень часто приходится прибегать к кислородному дутю в пламени горелок из-за большой тугоплавкости стекла.

Молибден, предварительно очищенный и впаянный в стекло, сохраняет свою светлую металлическую поверхность благодаря летучести окисла, вольфрам же покрывается оранжево-красной пленкой, представляющей собой, по видимому, слой вольфрамовой бронзы, образовавшейся из окислов вольфрама и окиси натрия из стекла.

Так же как в случаях платины и платинита, здесь иногда прибегают к использованию составных электродов, у которых из металла, впиваемого в данное стекло, состоит лишь небольшая часть, непосредственно соприкасающаяся со стеклом, остальные же части электрода изготовлены из более дешевых материалов. Так, применяются электроды, состоящие из вольфрама и молибдена, молибдена и никеля и т. п. Изготовление таких электродов представляет известные трудности; сварка их обычно производится встык при помощи электрической искры.

Вольфрамовые и молибденовые впаи применяются, как правило, лишь в крупных, дорогих приборах серийного производства, где можно применять дорогие специальные стекла, например в ртутных выпрямителях, газотронах, тиратронах, генераторных лампах, магнетронах и т. п.

В последнее время молибден получил значение как впаи в цельно-металлических лампах,готавливаемых в массовом производстве.

ПОЛЫЕ ВПАИ

Кроме сплошных впаев в виде проволоки и стержней применяются впаи других конструкций.

В настоящее время весьма важны полые впаи. Как показывает название, в этом случае со стеклом спаивается полая металлическая деталь.

Обычным типом полого впаи является трубчатый впаи, представляющий собой соединение металлической и стеклянной трубок одинакового диаметра встык. Этот тип впаи может быть использован, во-первых, для спаивания анода с наружным охлаждением со стеклянной частью колбы (рис. 54), например в конструкциях мощных генераторных ламп и рентгеновских трубок, а во-вторых, для осуществления вводов на большие силы тока (рис. 55).

Металлами, применяемыми для трубчатых впаев, являются в большинстве случаев медь и высокохромистая сталь.

Если последняя является металлом, близким по коэффициенту теплового расширения к стеклам обычного типа (линейный α около $100 \cdot 10^{-7}$), и подобрать стекло, удовлетворяющее условию хорошего спайивания, здесь не представляет трудности, в случае применения меди, имеющей коэффициент теплового расширения значительно более высокий (линейный α около $170 \cdot 10^{-7}$), это представляется практически невозможным.

Однако при осуществлении трубчатого впаив имеется возможность получить доброкачественный впаив и без соблюдения условия

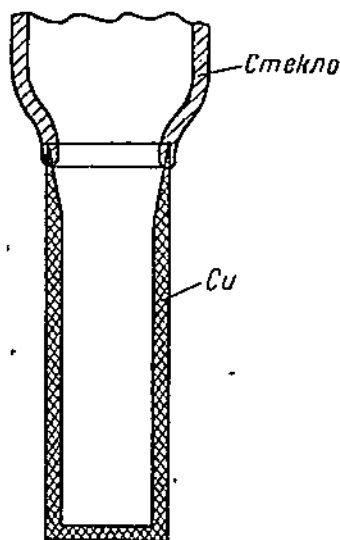


Рис. 54. Схема спая медного анода внешнего охлаждения со стеклянной колбой в мощной генераторной лампе.

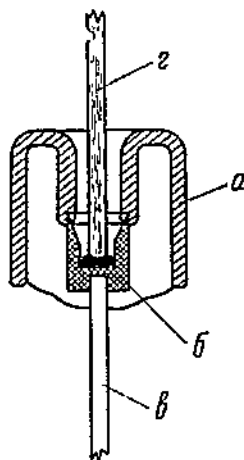


Рис. 55. Ввод на большую силу тока:

а — стекло, б — стаканчик (высокохромистая сталь), в — внутренний электрод (никель или молибден), 2 — внешний вывод (медный канатик).

равенства коэффициентов теплового расширения металла и стекла, например спаять медь со стеклом, имеющим линейный коэффициент теплового расширения $90 \cdot 10^{-7}$ и даже $40 \cdot 10^{-7}$. Для этого край металлической трубки, спаиваемой со стеклом, растягивается очень тонко, и этот тонкостенный край впаивается в стекло. Этот край бывает часто так тонок, что к нему нельзя прикоснуться пальцем.

В изготовленном таким образом впае при его остывании и далее при изменении температуры металлическая трубка может сильно деформироваться относительно стеклянной без получения в последней сильных, разрушительных натяжений, так как тонкий край металлической трубки будет легко пгнбаться и принимать размер, близкий к таковому конца стеклянной трубки, спаянной с ней.

Детали из высокохромистой стали по указанной выше причине обычно не утоньшаются сильно в месте спая со стеклом. Металл остается почти неокислившимся, лишь с легким зеленоватым налетом окиси хрома.

Медные детали, спаиваемые со стеклом, должны стачиваться в месте спая со стеклом так, чтобы толщина стенки на краю была около 0,1 мм с длиной конусообразной расточки от 10 до 20 мм. Обычно медь в месте спая со стеклом сохраняют неокислившейся, например, проводя процесс спаивания в восстановительном пламени, однако в последнее время часто прибегают к предварительному окислению поверхности меди в месте впая до закиси меди, нагревая на воздухе медную деталь, смоченную в этом месте водным раствором буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), причем получается поверхность красного цвета (подобно платиниту).

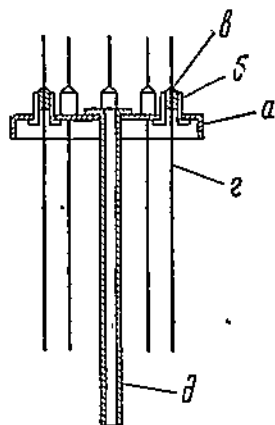


Рис. 56. Ножка цельно-металлической лампы («металлическое дно»):

а—стальное основание, б—глазок из феррико, в—стеклянный изолятор (бусинка), г—электрод, д—стальной штеттель.

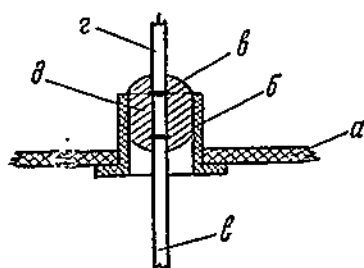


Рис. 57. Деталь ножки цельно-металлической лампы («металлическое дно»):

а—стальное основание, б—глазок из феррико, в—стеклянный изолятор (бусинка), г и д—нижелевые части электрода, е—молибденовая часть электрода.

металлической гильзы (глазка). Очень часто при этом в кусок стекла (бусинку), заполняющий глазок, вплавляется сплошной проводочный ввод, например из молибдена.

На рис. 56 и 57 представлен гильзовый впай, применяемый в конструкции цельнометаллической электронной лампы. Здесь к стальному основанию лампы приварены глазки из специального сплава феррико, состоящего из 28% Ni, 18% Co и 54% Fe, имеющего коэффициент теплового расширения, близкий к таковому для молибдена. Внутри глазка из феррико впаяна бусинка стекла, имеющего коэффициент теплового расширения, и его изменение с температурой очень сходные с феррико, а в бусинку пропущен вывод из молибденовой проволоки, покрытый слоем буры.

При осуществлении впаив этого типа чрезвычайно существенным оказывается соответствие коэффициентов теплового расширения и их температурного хода для применяемых здесь молибдена, стекла и феррико во избежание негерметичности впаив и протекания лампы.

В пределах от 25 до 450° коэффициенты теплового расширения будут соответственно: для молибдена $55 \cdot 10^{-7}$, для феррико около $50 \cdot 10^{-7}$, для стекла, применяемого здесь, около $53 \cdot 10^{-7}$; кривые теплового расширения для этих материалов даны на рис. 59.

Предложена еще другая конструкция ножки металлической лампы также с применением гильзового впаив, состоящего из гильзы высокохромистой стали, внутренняя часть которой заплавлена высоко-свинцовым стеклом с пропущенными через него платиновыми выводами (рис. 58). Небольшая разница в коэффициентах теплового расширения высокохромистой стали и стекла (у последнего немного ниже) даже полезна здесь, так как получающееся сжатие гильзы уплотняет впаив.

Еще одним конструктивным видоизменением полого впаив является плоский кольцевой впаив. В этом случае круглое или овальное отверстие в металлической детали заплавляется пленкой стекла, образующей как бы окошко. Металлическим материалом для таких впаив служит высокохромистая сталь, например с содержанием 27% Cr. Этот материал, имеющий коэффициент теплового расширения около $100 \cdot 10^{-7}$, может хорошо сплавляться как с известково-натровыми, так и со свинцовыми стеклами обычного типа. Зеленая пленка

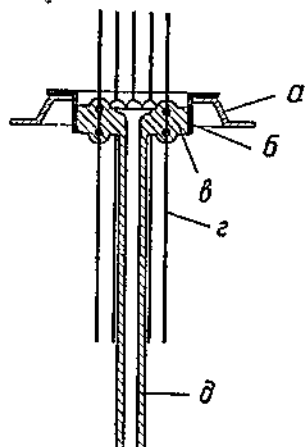


Рис. 58. Ножка металлической лампы («стеклянное дно»):

а — стальное основание, б — гильза (вкладыш) высокохромистой стали, в — стекло, г — электрод (пикель-платинит-медь), д — штенгель (стекло).

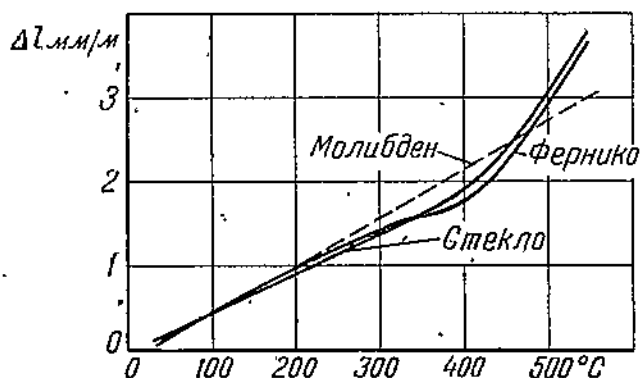


Рис. 59. Кривые расширения материалов ножки цельнометаллической лампы (молибден, феррико, стекло).

окиси хрома, образующаяся обычно при отжиге детали и трудно удаляемая с ее поверхности, не ухудшает условий впаивания.

Такого рода впай используются в одной из конструкций верхнего вывода цельнометаллических электронных лампы (см. рис. 60), где сквозь стеклянную бусинку, впаянную в феррохромовое кольцо,

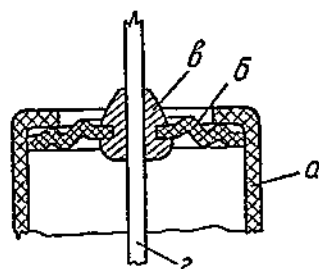


Рис. 60. Верхний впай в цельнометаллической лампе:

а—ножка (сталь), б—кольцо-шайба (высохромистая сталь), в—стекло (бусинка), г—электрод (платинит).

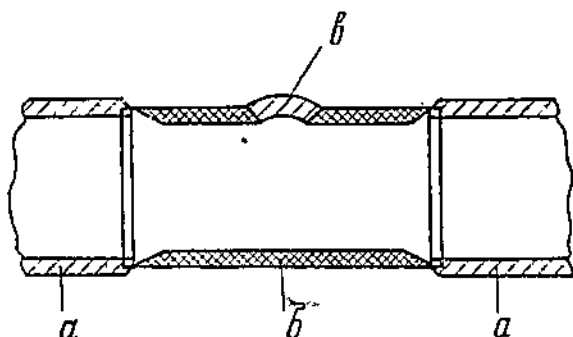


Рис. 61. Спай металла со стеклом в защитной рентгеновской трубке:

а—стеклянная ножка, б—гильза высокохромистой стали, г—стеклянное окно для выпуска рентгеновских лучей.

пропущен платинитовый ввод, а также для образования окошка для выпуска лучей в некоторых типах защитных рентгеновских трубок (рис. 61).

Глава 5

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

РТУТЬ

Свойства. Ртуть представляет собой серебристо-белый металл, жидкий при обычной температуре. Удельный вес 13,56 при 15°.

Температура плавления (замерзания) — 39°. Точка кипения при атмосферном давлении около 360° (в вакууме около 200°).

Ртуть обладает заметной испаряемостью уже при обычной температуре; так, при 15° упругость пара ее достигает $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Коэффициент теплового расширения ртути весьма значителен, равен $1820 \cdot 10^{-7}$ (объемный).

Ртуть не окисляется на воздухе при обычной температуре, но при нагревании свыше 300° покрывается пленкой окиси. Из кислот на ртуть энергично действует азотная кислота; соляная и серная действуют слабее.

Ртуть растворяет многие металлы, образуя с ними сплавы, называемые амальгамами. Хорошо растворяются в ртути: щелочные и щелочно-земельные металлы — К, Na, Cs, Ca, Sr, Ba и пр.; Al, Zn, Cd, Mg, Ag, Au, Pb, Sn; несколько труднее Cu, Pt, Ni; практически нерастворимы в ртути Fe, W, Cr, а также уголь.

Ртуть действует очень вредно на человеческий организм, вызывая нередко тяжелые отравления (поражения десен, нервной системы и пр.). Большинство соединений ртути ядовиты (сулема).

При работе со ртутью следует особо опасаться вдыхания ее паров; которые всегда присутствуют в воздухе, если в помещении находится открытая поверхность ртути. Мерами предосторожности должны являться: недопущение нагревания ртути на воздухе в рабочем помещении, хранение ртути лишь в герметически закрытой посуде, немедленное собирание пролитой ртути, хорошая вентиляция помещения, спецпитание (молоко) и пр.

Очистка. Ртуть, получаемая из руды (киноварь HgS), содержит значительное количество примесей (до 2%) и доставляется в железных бутылках емкостью около 35 кг.

Такая ртуть не может непосредственно применяться в электровакуумном производстве из-за вредного влияния содержащихся в ней примесей. Так, наличие в ртути органических загрязнений (пыль, смолистые вещества, масла и др.) дает при использовании ртути в вакуумном приборе газоотделение, которое может привести к опасным последствиям (разрушение катода, обратное зажигание и пр.); содержание в ртути растворенных металлов (амальгам) приводит к образованию проводящих налетов на стеклянных стенках приборов из-за способности такой ртути смачивать стекло; механические загрязнения, например окислами металлов, приводят к раздроблению ртути на мельчайшие капли (потери способности сливаться в более крупные), из-за чего образуется так называемая ртутная сажа, загрязняющая всю внутреннюю арматуру прибора.

Поэтому ртуть, поступающая на электровакуумное производство, должна быть подвергнута тщательной очистке перед применением.

Первой стадией процесса очистки ртути является очистка ее от механических примесей. Эти примеси хорошо удаляются путем фильтрования ртути сквозь воронку с бумажным фильтром, проколотым булавкой, а еще лучше сквозь замшу, натянутую на нижний конец стеклянной трубки, через которую ртуть проходит под действием собственного веса (рис. 62).

Далее следует очистка ртути от жиров и масел, производимая промывкой в бензине или в растворе щелочи (например NaOH).

После обезжиривания начинают очистку от растворенных металлических примесей путем промывки в растворе азотной кислоты в высоких стеклянных трубках, через которые ртуть проходит, падая в виде мелких капель (рис. 63), причем примеси частично растворяются в кислоте. В подобных же приборах производится и промывка в щелочи и в воде (после щелочи и кислоты).

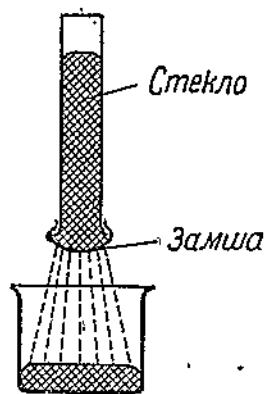


Рис. 62. Фильтрование ртути через замшу.

Однако таким способом трудно освободиться от всех металлических примесей, поэтому часто прибегают к дополнительной электрохимической очистке, делая очищаемую ртуть анодом в специальном аппарате — электролизере, наполненном слабым (5%-ным) раствором азотной кислоты. Аппарат для электролитической очистки ртути (рис. 64) состоит из стеклянной чаши с выпускным краном внизу, в которую наливается очищаемая ртуть; поверх ртути наливается раствор азотной кислоты, в который погружена стеклянная мешалка, перемешивающая ртуть и кислоту; на стеклянной оси мешалки помещена чашечка со ртутью, служащей катодом, погруженная в кислоту.

В таком аппарате из перемешиваемой ртути кислота извлекает металлы, легче растворяющиеся в кислоте, чем ртуть, причем процесс извлечения ускоряется проходящим через ртуть электрическим током. Извлекаемые из ртути примеси частично остаются в кислотном растворе, частично же осаждаются вместе с растворяющейся также в небольшом количестве ртутью в катодной чашечке.

После нескольких часов такой обработки из ртути, находящейся на дне чаши, оказываются удаленными почти все примеси металлов, менее благородных, чем ртуть, и очищенная ртуть выливается из прибора.

Далее ртуть должна быть после промывки водой и осушки на воронке с фильтровальной бумагой подвергнута перегонке под вакуумом.

Эта операция ведется при небольших количествах ртути, в обычных стеклянных перегонных колбах с холодильниками, из которых откачивается воздух, при больших же количествах, в массовом производстве, в больших металлических аппара-

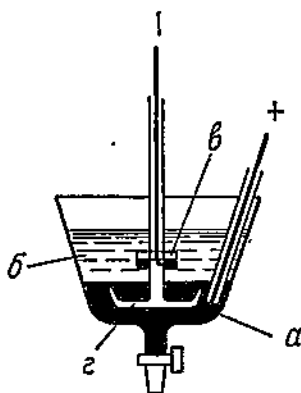


Рис. 64. Схема аппарата для электролитической очистки ртути:

а — очищаемая ртуть, б — раствор HNO_3 , г — анодный ртутный контакт, з — мешалка.

Рис. 63. Промывание ртути в трубке.

ратах непрерывного действия (рис. 65).

При перегонке ртути в вакууме обычно пропускают через кипящую ртуть при помощи погруженной в нее капиллярной трубки небольшую струю воздуха, который, во-первых, делает кипение ртути более равномерным (устраняет перебрасывание), а во-вторых, окисляет некоторые металлы, которые могли еще оставаться в ртути в виде следов (например цинк) и обладающие способностью перегоняться под вакуумом вместе с ртутью, находясь в виде металла (но не в виде

окиси), устраняя таким образом возможность попадания их в перегнанную ртуть.

При такой перегонке ртуть очищается от последних следов металлических примесей, в частности и тех, от которых ртуть не очищалась промывкой в кислоте (благородные металлы, олово).

После перегонки в вакууме ртуть должна храниться лишь в стеклянных сосудах. Обычно она оказывается пригодной для большинства случаев применения ее в электровакуумной технике.

Однако для некоторых целей, где желательно иметь особо очищенную и обезгаженную ртуть (например наполнение ионных приборов с горячим катодом — газотронов и др.), ртуть подвергают еще дополнительной перегонке в высоком вакууме с перегревом ее паров в кварцевой или тугоплавкой стеклянной трубке, нагреваемой до 400° (лучше выше), через которую они проходят перед конденсацией в холодильнике (рис. 66).

Этот перегрев, повидимому, освобождает ртуть от следов масел и жиров, адсорбирующихся поверхностью ртути и перегоняющихся вместе с ртутью в вакууме, так как при перегреве эти соединения разлагаются, давая газообразные продукты, откачиваемые насосом.

Конденсирующаяся ртуть в этом случае собирается в стеклянный приемник, состоящий из ряда ампул, отпаяваемых последовательно, начиная с нижней, по мере заполнения перегнанной ртутью.

Таким образом ртуть, собранная под вакуумом в ампулах, не приходит в соприкосновение с атмосферой, а помещается прямо в ампулах в прибор, в который нужно ее ввести. Объем ампулы должен соответствовать порции ртути, подлежащей введению в прибор.

Применение. Ртуть имеет в электровакуумной технике целый ряд применений как для наполнения готовых приборов, так и для вспомогательных целей.

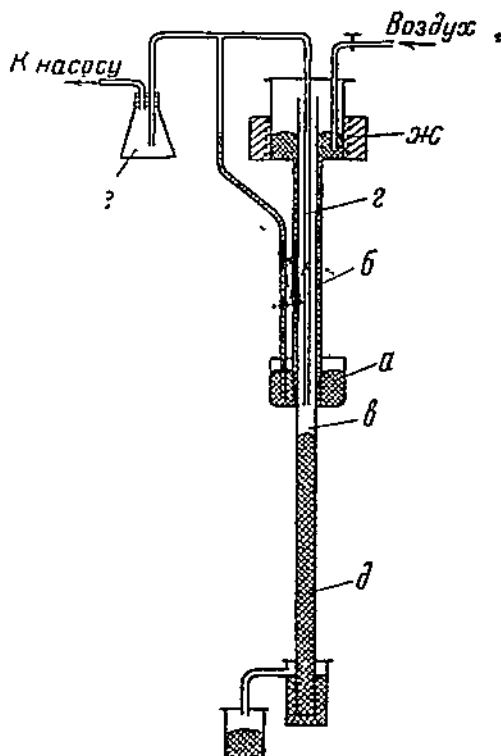


Рис. 65. Схема аппарата для вакуумной перегонки ртути:

а — неперегнанная ртуть, б — железная трубка для подачи ртути в верхний сосуд (испаритель), в — стеклянная трубка-приемник перегнанной ртути, г — внутренняя стеклянная трубка для откачки газов из прибора, д — перегнанная ртуть, е — ловушка для ртути перед насосом, жс — нагреватель верхнего сосуда.

Некоторые типы вращающихся насосов работают на ртути вместо масла. Ртуть служит также рабочей жидкостью в наиболее распространенных типах диффузионных (паро-ртутных) насосов. Имеет значение также применение ртути для различного рода манометров, затворов, вакуумных уплотнений, переключателей и прерывателей тока и т. п.

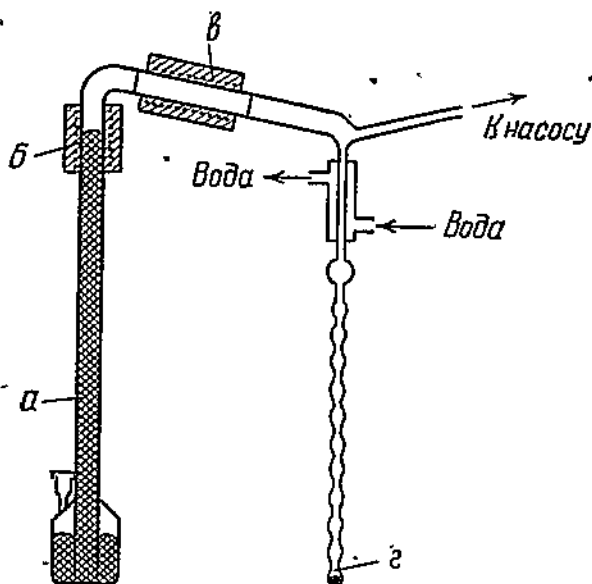


Рис. 66. Схема прибора для перегонки ртути в высоком вакууме и наполнение ампулок:

а — переперегонная ртуть, б — испаритель, в — перегреватель, г — ампулки.

В качестве катода ртуть применяется в ртутных выпрямителях, кварцевых и фотографических лампах; ртуть также помещают в различного рода понные приборы — газотроны, тиратроны, газосветные лампы и др. для создания в них атмосферы ее пара.

Введение ртути в приборы. Применяется несколько способов введения ртути в электровакуумные приборы во время их изготовления.

Наиболее простой способ заключается во влипании ртути в прибор перед его откачкой. Таким образом здесь ртуть подвергается вместе со всем прибором всем обработкам, которые производятся во время откачки. Так как важнейшей обработкой при откачке часто является длительный прогрев всего прибора до температуры во всяком случае высшей, чем точка кипения ртути в вакууме, то следует считаться с возможностью потери части ртути из прибора во время этой обработки вследствие испарения ее и конденсации в более холодных частях вакуумных трубопроводов, вне прибора. При таком способе введения ртути нужно или учесть эти потери и брать ртуть в большем количестве, чем необходимо для работы при-

бора (в то же время приняв меры к улавливанию испаряющейся ртути в трубопроводах), или так построить трубопровод для откачки, чтобы испаряющаяся ртуть конденсировалась и стекала обратно в прибор.

Таким образом наполняют ртутью приборы, требующие больших количеств ее, например металлические и частично стеклянные выпрямители с ртутным катодом.

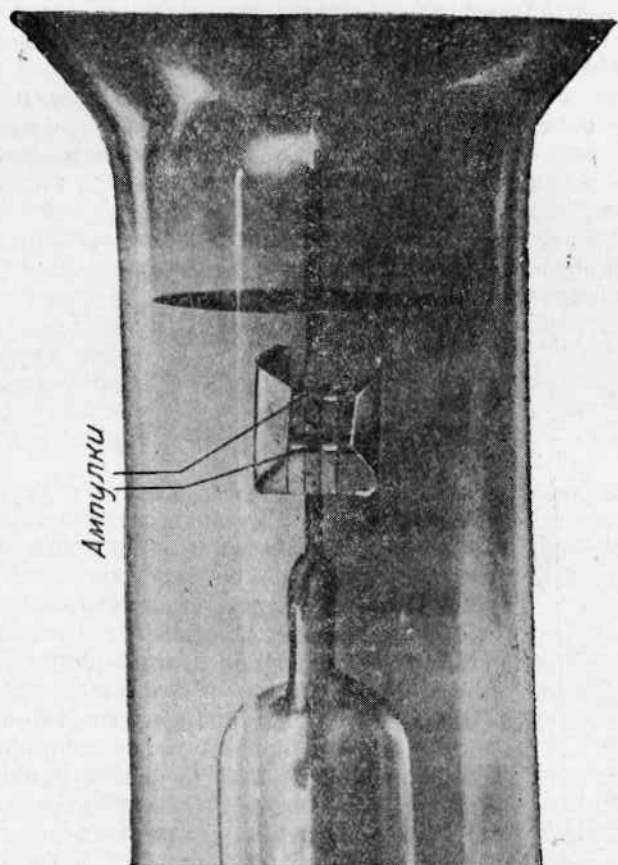


Рис. 67. Ампулки со ртутью в газотроне.

Второй, наиболее распространенный, способ введения ртути заключается в ее перегонке в нужном количестве в прибор после прогрева его в вакууме из специального вместилища, присоединенного к откачному трубопроводу в месте, не подвергающемся нагреву во время откачки. Этот способ имеет преимущества перед первым, во-первых, в отношении легкости дозирования ртути в приборе, а во-вторых, в том, что ртуть во время наполнения прибора перегоняется в вакууме еще раз, что еще повышает ее чистоту.

Третьим способом является упомянутое уже выше помещение нужной порции ртути в прибор во время его сборки, в стеклянной ампулке (рис. 67).

При этом должно быть предусмотрено легкое открывание ампулки в откачанном приборе в нужный момент. Это достигается обычно помещением ампулки в специальную оболочку из металла (например сетчатую), прикрепленную к металлической части арматуры, которая может быть разогрета в печи высокой частоты. Во время нагревания под откачкой (для обезгаживания стекла) ампулка остается закрытой. Ртуть не испаряется из нее и не соприкасается с газами, выделяющимися во время откачки и обезгаживания прибора. В нужный же момент металлическая деталь, к которой прикреплена ампулка со ртутью, может быть нагрета током высокой частоты, стекло ампулки размягчится и будет разорвано давлением ртутного пара, образующегося при этом нагревании в ампулке; тогда ртуть из ампулки перейдет в прибор.

Этот способ должен быть признан наиболее совершенным в смысле чистоты, но он весьма сложен и дорог, а поэтому применяется лишь в редких случаях.

Глава 6

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТТЕРЫ

К вспомогательным металлам неконструктивного характера относятся также так называемые металлические геттеры, т. е. металлы, служащие для поглощения газов во время откачки и во время работы прибора при помощи химических реакций соединения с ними.

Этот метод получения и поддержания высокого вакуума в приборах химическим путем в настоящее время широко распространен в электровакуумной технике и благодаря целому ряду преимуществ почти совершенно вытеснил (особенно в массовом производстве) применявшиеся ранее более длительные и дорогие физические методы. Можно сказать, что современное массовое производство подчас весьма сложных, но в то же время сравнительно дешевых приемно-усилительных ламп стало возможным лишь в результате успехов в применении химически действующих металлических геттеров.

Так как действие металлических геттеров основано на химических реакциях соединения их с газами, то, естественно, что для этой цели могут применяться лишь наиболее химически активные металлы.

Однако не только один признак химической активности может решать вопрос практического применения металла в качестве геттера. Здесь большое значение имеют такие свойства металла, как возможность оперировать с ним некоторое время на воздухе или возможность удобной защиты его от атмосферных воздействий, не уменьшая его химической активности; достаточная летучесть металла при не слишком сильном (до 1000°C) нагревании в вакууме и в то же время достаточно низкая упругость его паров при низких температурах

(во избежание ухудшения вакуума в лампе в рабочем состоянии, т. е. при нагревании до 100—200°).

Исходя из всех этих соображений, в настоящее время в электровакуумной промышленности применяют в качестве металлических геттеров главным образом магний, барий, стронций и их сплавы. Мы не упоминаем здесь тантал, о применении которого в качестве геттера уже было сказано выше.

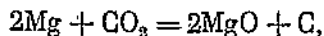
Обычный способ применения металлического геттера заключается в следующем. На какую-либо часть внутренней арматуры лампы (экран, анод, сетка, внутренняя поверхность железной колбы целнометаллической лампы или же специальное приспособление для помещения геттера) помещается служащий геттером металл или вещество, из которого он может быть легко получен, и в откачанной лампе производится нагревание части, несущей геттер, до температуры, при которой будет происходить испарение геттера в вакууме; испаряющийся металл будет осаждаться на более холодные части арматуры лампы или на внутреннюю поверхность стенок колбы, давая налет — так называемое зеркало геттера, в большинстве случаев довольно большой поверхности, наличием которого облегчается и ускоряется поглощение остатков газов в лампе непосредственно после откачки ее и во время работы.

Ионизация газов во время тренировки и работы лампы облегчает поглощение газов зеркалом геттера, так как ионы газов легче вступают в химические реакции, чем нейтральные молекулы.

МАГНИЙ

Магний представляет собой белый металл, довольно мягкий и ковкий. Удельный вес 1,7. Температура плавления 650°. Начало заметного испарения в вакууме около 500°.

При обычной температуре в сухом воздухе магний довольно устойчив и окисляется весьма медленно, однако в сырой атмосфере очень быстро разрушается. При нагревании на воздухе магний бурно сгорает, превращаясь в окись (MgO) — весьма устойчивое и трудно летучее вещество. При нагревании, а также в ионизированном состоянии азот дает с магнием химическое соединение (Mg_3N_2), довольно стойкое при невысоких температурах. При этих же условиях магний реагирует с углекислым газом (CO_2) по реакции:



а также соединяется с окисью углерода CO и с углеводородными газами, поглощая их и связывая в химические соединения.

Магний не дает сколько-либо устойчивого химического соединения с водородом.

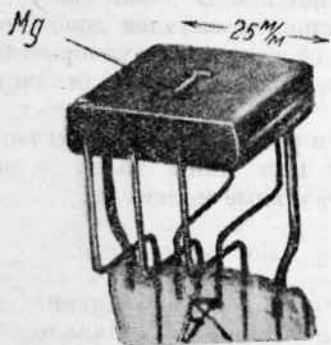
Магний получается обычно путем электролиза хлористого магния или окиси магния в расплавленном электролите. Полученный довольно чистый металл — недорог; он применяется в настоящее время в крупном масштабе в машиностроении (авиа- и автопромышленности) и может применяться и в электровакуумной технике.

Как уже было сказано, магний применяется в электровакуумной технике исключительно как геттер благодаря свойству достаточно прочно химически связывать некоторые газы. Однако магний обладает также и крупными недостатками, так как он не может химически связывать водород, который является одним из газов, наиболее часто и в больших количествах выделяющихся из арматуры лампы. Водород поглощается магнием лишь путем физической адсорбции (захватывание магнием газа во время испарения, проникновение в зеркало магния и застревание там атомов водорода в ионизированном состоянии) и очень легко выделяется из него при нагревании; и с другими газами магний недостаточно активен и по медленности процесса поглощения и в силу возможности обратной отдачи газов, особенно при нагревании.

Положительные свойства магния — сравнительная устойчивость на воздухе, дешевизна, невысокая температура, нужная для его испарения. Кроме того, температура плавления магния лежит выше температуры начала заметного испарения, что устраняет возможность стекания и разбрызгивания металла во время испарения. Все это обусловило довольно широкое применение магния, но сравнительно недавно. В настоящее же время магний почти вытеснен более совершенным металлическим геттером — барием.

Магний в чистом виде применяется в качестве геттера в некоторых типах генераторных ламп и ионных приборов, где применение бария нежелательно, например, из-за опасности оседания его на сетку и появления с нее термоэлектронного тока.

Рис. 68. Магний в качестве геттера на аноде электронной лампы.



При применении чистого магния полоску его в виде ленточки приваривают к какой-либо части металлической арматуры внутри лампы (рис. 68) и испаряют магний нагреванием этой детали в катушке высокой частоты во время откачки лампы или после нее. Магниевое зеркало, получающееся на стеклянных стенках колбы лампы, имеет светлый серебристый цвет и остается таким же некоторое время после того, как лампа разбита и внутрь ее впускают воздух. Благодаря легкости и парения магния зеркало его может быть легко удалено с любого места колбы путем легкого нагревания этого места, например пламенем газовой горелки.

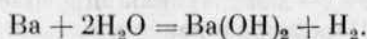
Кроме применения в чистом виде магний находит применение как составная часть сплава с барием, также применяемого как геттер (см. разделы «Барий»); кроме того, иногда используют испарение магния для создания проводящего слоя на внутренних стенках стеклянных колб некоторых ламп (например фотоэлементов), где магниевое зеркало и служит таким слоем.

БАРИЙ

Барий представляет собой светлосерый металл, очень мягкий (подобно свинцу). Удельный вес 3,6. Температура плавления около 700°C . Начало заметного испарения в вакууме около 850° .

Барий в сравнении с магнием обладает большей химической активностью. Окисление бария на воздухе проходит очень быстро. Мелко раздробленный металл на воздухе загорается даже самопроизвольно.

Барий реагирует с влагой уже на холоду по реакции:



При нагревании на воздухе барий энергично горит, превращаясь в окись BaO серовато-белого цвета. Весьма энергично барий соединяется также с азотом, давая с ним соединение Ba_3N_2 , вполне стойкое даже при значительном нагревании в вакууме. Подобно магнию, барий способен реагировать с CO_2 , CO и некоторыми углеводородами, поглощая их. Барий способен химически соединяться и с водородом, образуя с ним прочное химическое соединение BaH_2 ; эта реакция хорошо идет при нагревании или в присутствии ионизированного водорода. Полученное соединение BaH_2 устойчиво и разлагается лишь при нагревании в вакууме свыше 1000° .

Металлический барий получается обычно алюминотермическим способом, сущность которого состоит в том, что окись бария в смеси с порошкообразным алюминием нагревается в вакуумной печи до 1100° , причем происходит химическая реакция по схеме:



Получающийся барий испаряется и собирается, конденсируясь в приемнике в виде мелких кусков или в виде слитка.

Схема производственного аппарата для получения металлического бария приведена на рис. 69. В верхнюю нагреваемую часть трубы помещается корзинка с реакционной смесью $\text{BaO} + \text{Al}$, пары бария идут вниз и конденсируются в воронке, имеющей более низкую температуру, а жидкий барий стекает в нижнюю часть трубы в подставленный железный тигель. Вся аппаратура здесь делается из железа, так как этот металл не сплавляется с барием и заметно в нем не растворяется.

Полученный металлический барий нельзя применять в виде ничем незащищенного металла, как это делается с магнием, из-за крайней нестойкости бария на воздухе. Поэтому приходится защищать барий, что может быть достигнуто или помещением бария в защит-

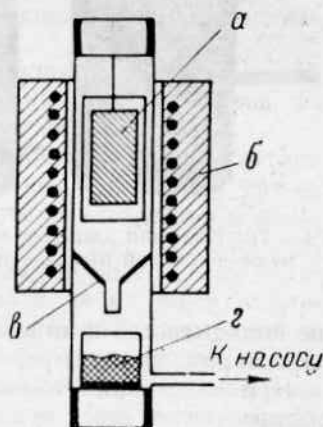


Рис. 69. Схема аппарата для получения металлического бария:

а—реакционная смесь, б—печь, в—воронка, г—готовый барий.

ную оболочку из другого металла, или сплавлением бария с каким-либо другим металлом, придающим барию большую стойкость. Оба эти способа используются на практике.

Довольно распространенным способом использования бария в качестве геттера является применение его в виде медно-бариевой проволоки. Медно-бариевая проволока (биметалл) изготавливается путем заливания под вакуумом расплавленного бария в медную трубку диаметром около 20 мм и последующего волочения этой трубки до проволоки диаметром 1—2 мм. Такая проволока содержит около 20% бария по весу. Перед применением в лампе проволоку режут на куски длиной обычно от 3 до 10 мм, причем способ резки имеет здесь большое значение, так как от него зависит поверхность соприкосновения бария с воздухом в месте среза. Обычно применяют резку тупым инструментом так, чтобы трубка в месте разреза была замята и, таким образом, была сокращена площадь обнаженного бария, но нарезанные куски нельзя продолжительное время хранить на воздухе, так как из-за окисления, происходящего с концов отрезка, у них

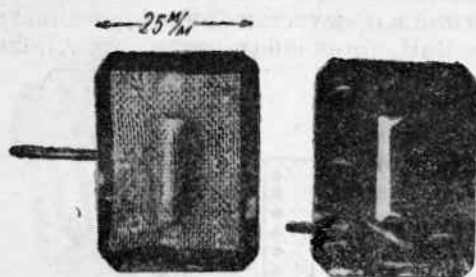


Рис. 70. Капсюля для крепления отрезка медно-бариевой проволоки в лампе.

образуются пробки из продуктов окисления бария (гидрат окиси бария, углекислый барий и пр.), которые будут задерживать выход пара бария из трубки, а также давать много газов при нагревании в лампе перед испарением бария. Такой отрезок медно-бариевой проволоки крепится в какой-либо части внутренней арматуры лампы при помощи привариваемой к последней никелевой скобки или

же вкладывается в никелевую капсюлю с отверстиями для выхода пара бария, также привариваемую к арматуре лампы (рис. 70).

При нагревании в лампе барий расплавляется внутри трубки, выливается из нее и испаряется.

Подобным же образом применяется и никелево-бариевая проволока, изготовление которой представляет большие трудности.

Недостаток применения бария в виде биметалла заключается, во-первых, в упомянутом выше окислении бария с концов и связанных с этим дефектах, а, во-вторых, в возможности разбрызгивания бария, вытекающего из ампулы до его испарения, так как чистый барий начинает испаряться выше температуры плавления.

Использование бария в виде сплавов приобрело в настоящее время большое значение. Применяются в основном сплавы бария с магнием и с алюминием.

Сплавление бария с другим металлом производится или в вакууме, или в атмосфере инертного газа, например гелия или аргона. Полученный сплав, обычно хрупкий, измельчается в порошок и из него прессуются таблетки, в виде которых сплав вводится в лампу.

Американская фирма Кемет готовит геттерные таблетки из такого сплава, содержащего 25% Ва и 75% Mg. Такие таблетки довольно устойчивы на воздухе. Они помещаются в лампу в специальной чашечке, прикрытой сверху сеткой и укрепляемой на стержне в удобном месте внутри лампы.

При нагревании такой таблетки сначала испаряется магний как более летучий металл, при этом магний поглощает главную массу газов, которые он в состоянии поглощать; при дальнейшем повышении температуры начинает испаряться барий, который поглощает остатки газов и, покрывая слоем магниевое зеркало, создает внутри лампы бариевую поверхность, поддерживающую вакуум во время работы лампы. При этом обычно испаряется лишь небольшая часть бария, имеющегося в таблетке.

Там, где желательно иметь чистое бариевое зеркало, применяют сплав бария с алюминием, также в виде таблеток, содержащих, например, 50% Ва и 50% Al. Из такой таблетки при нагревании в лампе будет испаряться только барий, причем это испарение начинается при температуре выше 1000°.

Применяются также геттерные таблетки, содержащие стронций — металлы, близкий по свойствам к барию, но несколько менее окисляющийся и легче летучий, чем барий.

При применении таблеток из сплавов расплавления и разбрызгивания не происходит, так как температуры плавления сплавов, из которых делаются таблетки, лежат значительно выше 1000°.

Кроме вышеуказанных способов применения в качестве геттера бария, полученного в виде металла вне лампы, существуют также способы получения бария внутри самой лампы, в которой он используется во время ее откачки.

Одним из таких способов является термитный способ, при котором в лампу помещается таблетка, спрессованная из смеси, содержащей окись бария и алюминиевый порошок. Такая таблетка крепится полоской или в капсуле на металлической арматуре лампы, и при нагревании этой арматуры в катушке высокой частоты при откачке сначала из таблетки удаляются содержащиеся в ней газы и продукты реакции этих газов с алюминием (H_2 , CO), затем идет реакция между окисью бария и алюминием с образованием металлического бария, который после этого может быть испарен в любой подходящий момент. Такой способ получения паров бария часто применяется, например, в лампах с бариевым катодом, где барий используется не только как геттер, но и как активатор катода.

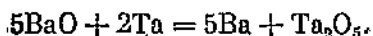
Окись бария при хранении на воздухе очень быстро поглощает влагу, переходя в гидрат окиси бария, поэтому ее приходится консервировать, например, добавкой некоторого количества глинозема Al_2O_3 , который частично связывает окись бария в алюминат бария и тем самым замедляет поглощение влаги массой. Для увеличения скорости реакции образования бария в термит добавляют также некоторое количество перекиси бария BaO_2 .

Этот способ в настоящее время не находит большого применения, так как при нагревании термитной таблетки при откачке лампы

выделяется слишком много газов, которые часто отравляют катод и причиняют другие затруднения.

Иногда применяется также метод получения металлического бария в лампе из азида бария BaN_3 , который представляет собой соль, довольно устойчивую на воздухе, хорошо растворимую в воде и могущую быть разложенной при нагревании в вакууме на барий и азот, легко откачиваемый из лампы. Обычно при применении азида бария его насыщенным водным раствором смазывается металлическая сетка, предварительно приваренная к какой-либо металлической части внутренней арматуры. При нагревании до 120° азид бария начинает разлагаться, это происходит во время обезгаживания стекла при откачке лампы, далее в нужный момент барий может быть испарен посредством нагревания электрода, на котором он находится, например в катушке высокой частоты. Этот способ применяется теперь очень редко, так как азид может разлагаться уже при заварке лампы на воздухе; кроме того, азот весь не удаляется при предварительном прогреве и начинает выделяться дополнительно при испарении бария.

В последнее время применяется также еще один способ получения бария в самой лампе, состоящий в принципе так называемого баталум-теттера. Этот способ основан на реакции между окисью бария (и стронция) и металлическим танталом по схеме:



Практически это осуществляется таким образом, что на спираль из тонкой танталовой проволоки наносится смесь оксидов бария и стронция; эта спираль помещается в лампу так, чтобы ее можно было накаливать током, и в нужный момент производится получение бария на спирали и испарение его путем нагревания спирали.

Этот способ получил распространение в настоящее время в производстве цельнометаллических ламп, он удобен тем, что можно получить барий в лампе в любой момент без применения высокой частоты и при сравнительно малом выделении газов.

ЭЛЕКТРОИЗОЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ (ДИЭЛЕКТРИКИ)

Электроизолирующие материалы служат в электротехнике для разделения частей аппаратуры, проводящих ток, а также с целью ограничения тока проводимости между этими частями, устранения возможности пробоя или для концентрации электрической энергии (в конденсаторах).

Естественно, что в качестве таких материалов должны быть выбраны вещества, обладающие достаточно большим удельным электрическим сопротивлением или, что одно и то же, достаточно малой электропроводностью. Идеальным материалом для такой цели был бы материал, обладающий удельным электрическим сопротивлением, равным бесконечности; но за неимением такого идеального изолятора на практике приходится применять материалы, электропроводность которых может быть легко обнаружена и измерена, но которые можно применять для электрической изоляции при определенных условиях работы. Поэтому, как уже было указано при рассмотрении проводниковых материалов, хотя и не существует в полном смысле непроводниковых материалов как физической категории веществ, однако практически мы можем объединить в одну группу электроизолирующих материалов или диэлектриков целый ряд самых разнообразных веществ по признаку возможности их применения для целей электрической изоляции.

Вместе с тем у веществ, входящих в эту группу, мы сможем заметить некоторую общность свойств, отличающих их от проводниковых материалов. Так, если проводниковые материалы являются почти исключительно веществами, обладающими электронной проводимостью, то диэлектрики, как правило, являются проводниками второго рода, обладающими полной проводимостью. Использование полных проводников в качестве изолирующих материалов является вполне естественным, если учесть, что проводимость, обусловленная движением ионов, обычно значительно уступает по величине таковой, вызываемой движением электронов; это особенно относится к твердым материалам, которые в основном и являются предметом нашего рассмотрения. Явления электролиза, происходящие в ионных проводниках при прохождении через них электрического тока, при использовании вещества как изолятора, не получают настолько же опасными, как в случае применения данного вещества в качестве проводникового материала; при использовании вещества как изолятора материал должен быть поставлен в такие условия работы, при которых электрический ток проводимости через него был бы весьма мал с соответ-

ственно ничтожными явлениями электролиза; если же такие условия не соблюдаются и ток проводимости становится значительным, это часто приводит к весьма пагубным последствиям.

Обычными характеристиками электрических свойств диэлектриков являются: удельное электрическое сопротивление, пробивная напряженность, угол потерь при переменном токе и диэлектрическая постоянная.

Величина удельного электрического сопротивления, так же как и удельной электропроводности, уже рассматривалась нами ранее (см. раздел «Проводниковые материалы»). Однако необходимо отметить, что для диэлектриков оказывается недостаточным охарактеризовать их электрическое сопротивление одной лишь величиной удельного объемного электрического сопротивления ρ_v (Ом см), а необходимо ввести дополнительную величину поверхностного электрического сопротивления; это сопротивление может быть физически представлено как сопротивление прохождению электрического тока участка поверхности тела, состоящего из данного материала. Совершенно подобно объемному сопротивлению, поверхностное электрическое сопротивление может быть определено при помощи выражения: $R_s = \rho_s \frac{a}{l}$, где R_s — электрическое сопротивление в омах

участка поверхности данного изолятора между двумя параллельными электродами длиной l см, находящимися на расстоянии a см друг от друга. Соответственно получается и физическое значение для удельного поверхностного электрического сопротивления ρ_s как сопротивления в омах квадратного участка поверхности данного материала при прохождении электрического тока параллельно его стороне.

Абсолютные величины удельного электрического сопротивления для диэлектриков сильно отличаются от таковых для проводниковых материалов. Так, если для большинства металлов величина ρ_v имеет порядок нескольких единиц на 10^{-6} , то для более или менее доброкачественного изолятора она должна составлять не менее 10^7 .

Следует отметить также температурную зависимость удельного электрического сопротивления (объемного), которая, как мы видели ранее, для большинства проводниковых материалов изменяется с температурой почти линейно, причем увеличивается с повышением температуры. Для диэлектриков, представляющих собой, как уже было указано, проводники второго рода и имеющих ионную проводимость, изменение удельного электрического сопротивления с температурой носит характер стремительного падения ρ_v с повышением температуры, имеющего вид логарифмической зависимости.

Поверхностное сопротивление весьма зависит от влажности окружающей атмосферы, сильно уменьшаясь с повышением таковой.

Пробивная напряженность для диэлектриков измеряется разностью потенциалов, отнесенной к единице толщины слоя диэлектрика, при приложении которой к проводникам, разделяемым (изолируемым) этим слоем, диэлектрик разрушается (наступает пробой). Обычно он выражается в киловольтах на миллиметр (kV/мм). Наиболее вероятна, по крайней мере для большинства твердых ди-

электриков, следующая физическая картина пробоя. При повышении напряжения сопротивление диэлектрика сначала практически остается неизменным, затем, по мере увеличения тока проводимости, начинается легкое повышение температуры. В силу очень сильного понижения сопротивления диэлектрика с повышением температуры в нем будет происходить процесс нарастания тока проводимости и связанное с ним дальнейшее повышение температуры. Если приложенное напряжение слишком велико, то этот процесс идет быстро, и температура может повыситься до того, что начнется тепловое разрушение диэлектрика, т. е. произойдет пробой. Это явление называется тепловым пробоем.

В некоторых случаях может произойти электрический пробой, который представляет собой процесс разрывания молекул диэлектрика на ионы сильным электрическим полем. Появляющийся в этот момент из-за образования таких ионов значительный ток проводимости разрушает диэлектрик.

Пробивная напряженность хороших диэлектриков имеет величину до 100 кВ/мм.

Во всяком диэлектрике, помещенном в переменное электрическое поле, возникают под влиянием последнего различного рода колебания электрически заряженных частиц (молекул, ионов, электронов), из которых построен этот диэлектрик. Это явление связано с так называемой поляризацией диэлектрика, т. е. смещением зарядов в нем при приложении электрического поля.

В реальном диэлектрике такие движения не могут происходить мгновенно и без торможения, так как среда (сам диэлектрик) будет оказывать известное сопротивление. На преодоление этого сопротивления будет затрачиваться некоторое количество энергии, которое будет рассеиваться в виде тепла в диэлектрике.

Если возьмем конденсатор в цепи переменного тока, то активная мощность, потребляемая в нем, будет равна $p = U \cdot I \cdot \cos \varphi$. В случае, когда диэлектрик, помещенный между пластинами конденсатора, рассматривается как идеальный, угол φ сдвига фаз тока и напряжения должен быть равен 90° и, следовательно, мощность $P = 0$.

Однако в случае конденсатора с реальным диэлектриком активная мощность тратится внутри его и, следовательно, $\cos \varphi \neq 0$ и угол $\varphi \neq 90^\circ$.

Положим, что $\varphi = 90^\circ - \delta$, тогда ток I , сдвинутый по фазе относительно напряжения на угол $90^\circ - \delta$, может быть разложен на две составляющие: активную I_A , совпадающую по фазе с напряжением, и реактивную I_R , сдвинутую по фазе на 90° относительно напряжения и активной составляющей тока. Тогда можно написать:

$$I_1 = \sqrt{I_A^2 + I_R^2}.$$

Потери в таком конденсаторе можно выразить двояко:

$$P = I_A U \text{ и } P = I_1 U \cdot \cos(90^\circ - \delta) = I_1 U \cdot \sin \delta.$$

Подставляя значения I_1 и I_A в уравнение потерь, получаем:

$$P = \sqrt{I_A^2 + I_R^2} U \sin \delta = \sqrt{p^2 \sin^2 \delta + I_R^2 U^2 \sin^2 \delta};$$

возводим в квадрат:

$$P^2 = P^2 \sin^2 \delta + I_R^2 U^2 \sin^2 \delta; P^2(1 - \sin^2 \delta) = I_R^2 U^2 \sin^2 \delta;$$

$$P^2 = I_R^2 U^2 \operatorname{tg}^2 \delta,$$

откуда получаем:

$$P = U I_R \operatorname{tg} \delta.$$

Подставляя $I_R = UC \omega$, получаем окончательно:

$$P = U^2 C \omega \operatorname{tg} \delta,$$

где C — емкость конденсатора, а ω — частота.

Отсюда видно, что наиболее просто можно определить потери в диэлектрике, зная для него величину $\operatorname{tg} \delta$ или угла δ , который называется углом потерь.

Угол потерь для хорошего диэлектрика обычно не должен превышать нескольких минут. Угол потерь изменяется с температурой, обычно увеличиваясь с повышением ее; он может зависеть также от частоты тока и от приложенного напряжения.

Диэлектрическая постоянная, являющаяся зависящим от среды коэффициентом пропорциональности в законе Кулона, характеризует обычно поведение диэлектрика в конденсаторе, показывая, во сколько раз возрастет электрическая емкость конденсатора при замене в нем воздуха (точнее, вакуума) данным диэлектриком. Большинство твердых диэлектриков имеет диэлектрическую постоянную ϵ в пределах от 2 до 10.

Таблица 9

Электрические характеристики некоторых диэлектриков

Наименование диэлектрика	Объемное удельное сопротивление $\rho_v \Omega \text{ см}$ при 20°C	Пробивная напряженность $kV/мм$	Угол потерь δ при радиочастотах	Диэлектрическая постоянная ϵ
Стекло	$10^{12} - 10^{16}$	10 — 50	До 1°	5 — 10
Фарфор	$10^{14} - 10^{16}$	20 — 30	До 1°	5 — 7
Слюда (мусковит)	$10^{14} - 10^{16}$	50 — 100	1' — 2'	5 — 7
Парафин	$10^{15} - 10^{16}$	15 — 20	Около 1'	2
Шеллак	$10^{15} - 10^{16}$	—	—	3,5
Бакелит	$10^{12} - 10^{14}$	До 70	—	4 — 6
Резина	$10^{14} - 10^{16}$	Около 20	До 2°	2,5 — 5

Глава I

СТЕКЛО

Стекло является материалом, известным в технике с очень давних времен. В настоящее время стекло играет очень важную роль в целом ряде отраслей техники благодаря весьма выгодному сочетанию свойств, доступности и практической неограниченности запасов сырья, удобству и легкости обработки и связанной с этим дешевизне.

В электротехнике стекло играет роль как изолирующий материал, но до сих пор в большинстве отраслей электротехники значение стекла невелико и оно является второстепенным материалом.

Иное положение занимает стекло в электровакуумной технике, где с самого начала её развития этот материал является основным, и до сих пор вес стекла, идущего для изготовления большинства электровакуумных приборов, значительно превышает вес всех прочих применяемых здесь материалов. Лишь в последнее время наметилась тенденция к замене стекла металлом (цельнометаллические лампы), однако замена осуществляется неполностью, так что и в этих типах ламп стекло все же является весьма важным материалом.

Большое значение, которое стекло имеет для электровакуумной техники, объясняется тем, что помимо применения стекла непосредственно как изоляционного материала оно является основным материалом оболочки электровакуумных приборов.

Выбор стекла как материала для оболочки ламп основан на наличии у него комплекса свойств, каждое из которых довольно редко встречается у других, доступных для массового производства материалов, как то: газонепроницаемости, прозрачности, пластичности при сравнительно небольшом нагревании и связанного с этим удобства обработки его в виде изделий весьма сложной формы. Наличие этих свойств у стекла определяется тем, что стекло по своему строению резко отличается от большинства прочих материалов и сами указанные свойства являются характерными для особого, стеклообразного состояния вещества.

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О СТЕКЛЕ

Как уже было сказано выше, стекло с точки зрения физической представляет собой аморфную массу, полученную застыванием из расплавленного состояния. Так как такая масса сильно отличается по свойствам как от настоящих кристаллических твердых тел, так и от обычных жидкостей, то в настоящее время принято считать ее находящейся в особом, стеклообразном состоянии.

Важнейшие свойства стекла, ценные в электровакуумной технике, как уже было сказано, связаны с характерным свойством стеклообразного состояния — именно с аморфностью стекла.

Газонепроницаемость в основном зависит от отсутствия в веществе внутренних пор и трещин. В этом отношении кристаллические вещества, построенные из отдельных мелких кристаллов, например металлы, не являются вполне благополучными, так как между этими

кристалликами всегда есть неплотности, прослойки чужеродных веществ и пр., поэтому в силу неоднородности вещества оно часто может быть проницаемо для газов, особенно в тонких слоях. Действительно, такие вещества, как металлы, фарфор, часто являются несовершенными в отношении герметичности и требуют тщательной обработки для получения ее.

В этом отношении стекло является идеальным материалом в силу своей полной однородности, характерной как для жидкостей, так и для стеклянных масс, получаемых путем переохлаждения. Если стекло не имеет видимых грубых трещин, то можно быть совершенно спокойным за герметичность стеклянной оболочки, даже весьма тонкой. Прозрачность стекла является также следствием его аморфности. Многие бесцветные вещества являются непрозрачными потому, что они не являются однородными, а состоят из отдельных кристалликов.

Стекло ввиду своей аморфности является совершенно однородным и потому прозрачным, если оно бесцветно.

Наконец, пластичность стекла в нагретом состоянии и возможность очень тонкого регулирования ее изменением температуры также зависят от свойства вещества в стеклообразном состоянии размягчаться постепенно, без резко выраженной точки плавления. Это свойство очень важно на практике, так как позволяет легко и удобно обрабатывать стекло, придавая ему любую форму.

Как уже было сказано, переохлажденное состояние жидкости — состояние неустойчивое, и жидкость стремится кристаллизироваться, находясь при температуре ниже точки плавления. Так как наиболее ценные свойства стекла зависят от сохранения стеклом аморфного состояния, то вопрос об устойчивости стеклообразного состояния является очень важным. При обычной температуре признаков кристаллизации в технических стеклах не наблюдается, однако при нагревании до начинающегося размягчения ввиду уменьшения вязкости и возрастания линейной скорости кристаллизации явления кристаллизации в стекле обычно наступают, хотя при надлежащем подборе состава стекла могут быть сильно замедлены (см. ниже). Явление кристаллизации стекла называется расстекловыванием и сопровождается потерей характерных свойств стеклообразного состояния — стекло делается непрозрачным, шероховатым, непластичным и т. д.

Химический состав технических стекол.

С чисто физической точки зрения стеклом будет каждое вещество, находящееся в стеклообразном состоянии. Однако в технике стеклами называют лишь определенную группу веществ, имеющих некоторую общность в отношении их химического состава, именно — веществ неорганических.

Как уже было сказано, кремнезем (SiO_2) обладает способностью легко переходить при остывании в стеклообразное состояние. Кроме кремнезема имеются и другие неорганические окислы, обладающие этим свойством, из которых важнейшим является борный ангидрид

(B_2O_3), настолько трудно кристаллизующийся, что он был получен в кристаллическом состоянии лишь несколько лет назад, в 1934 г.

В стеклотехнике используется свойство легко переходить в стеклообразное состояние именно этих двух веществ — кремнезема и борного ангидрида (а также некоторых их химических соединений), которые и являются основой большинства современных сортов стекла.

Простейшими по химическому составу будут, таким образом, стекла, состоящие из чистого кремнезема или борного ангидрида. Однако первое из них — кварцевое стекло — находит лишь весьма ограниченное применение по причине слишком высокой температуры плавления кремнезема и связанной с этим трудности изготовления и обработки, а также дороговизны изделий из него. Борный же ангидрид легко растворяется в воде, следовательно, стекло из него не может совершенно удовлетворять требованиям техники.

Слишком высокая температура плавления кремнезема может быть значительно снижена добавкой к нему других соединений, например наиболее подходящих в смысле дешевизны оксидов натрия (Na_2O) и кальция (CaO). При этом температура плавления продукта может быть понижена до $1000-1200^\circ C$, однако в целях получения доброкачественного стекла здесь необходимо учитывать возможность появления свойства растворимости в воде, а также ухудшения условий получения стекла из такого продукта, т. е. увеличения его способности к кристаллизации.

Добавка одной лишь окиси натрия к кремнезему делает стекло растворимым в воде [растворимое или жидкое стекло — силикат натрия (Na_2SiO_3)], не увеличивая заметно способности к кристаллизации; добавка окиси кальция в подобном же случае сохраняет нерастворимость в воде, но сильно увеличивает скорость кристаллизации, так что в этом случае становится трудным получить стекло.

Практика стеклоделия с давних пор остановилась на одновременной добавке к кремнезему для получения стекла обоих указанных выше оксидов — окиси натрия (Na_2O) и окиси кальция [CaO (известки)], что при соблюдении определенных пропорций составных частей позволяет готовить стекла, удовлетворяющие требованиям практики в смысле устойчивости как по отношению к действию влаги, так и в отношении растрескивания.

Такие стекла, наиболее распространенные в широкой практике и наиболее дешевые, по признаку своего состава называются известково-натровыми; к этому типу принадлежит, например, обычное оконное стекло.

Однако в настоящее время стеклотехника не довольствуется таким ограниченным выбором составных частей стекла. Благодаря необходимости принимать в соображение целый ряд разнообразных требований практики различных отраслей техники, применяющих стекло, приходится изменять состав стекла, влияя на различные свойства его введением специальных добавок.

В большинстве случаев выбирают добавки, в химическом отношении аналогичные основным составным частям известково-натрового стекла. Поэтому составные части большинства сортов тех-

нических стекол (за исключением случайных примесей или веществ, добавляемых в весьма малых количествах, например красителей) можно отнести к трем группам: 1) вещества, в химическом отношении аналогичные кремнезему, т. е. кислотные окислы; 2) вещества, подобные окиси натрия, т. е. окислы щелочных металлов; 3) вещества, подобные окиси кальция, т. е. двухвалентные окислы щелочно-земельных, а также тяжелых металлов.

В стеклах, применяемых в электровакуумной технике, наибольшую важность представляют следующие окислы: кислотные — кремнезем (SiO_2), борный ангидрид (B_2O_3), глинозем [окись алюминия (Al_2O_3)]; щелочные — окись натрия (Na_2O), окись калия (K_2O); двухвалентные — окись кальция (CaO), окись магния (MgO), окись бария (BaO), окись свинца (PbO), окись цинка (ZnO).

Наибольший процент в составе стекла составляет обычно кремнезем (от 55 до 80% по весу). Содержание остальных составных частей сильно колеблется для различных сортов стекла, но количество любой из них редко превышает 20%.

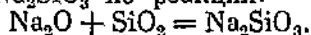
Состав простых известково-натровых стекол обычно колеблется в пределах: около 75% SiO_2 , 10—15% Na_2O , 10—14% CaO по весу, что соответствует среднему молекулярному составу, выражаемому следующей формулой: $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$.

Как уже было указано, стекло вообще не есть определенное химическое соединение, поэтому его состав в большинстве случаев нельзя выразить одной химической формулой.

Кроме того, не следует представлять себе, что составные части стекла — окислы — лишь физически смешаны — сплавлены друг с другом, т. е. что стекло есть простой сплав различных окислов, не соединенных химически.

Окислы, являющиеся составными частями стекол, принадлежат, как видно из предыдущего, частично к кислотным окислам — ангидридам, частично — к основным. Эти две категории окислов, как известно из элементарной химии, охотно соединяются друг с другом, участвуя в реакциях солеобразования и давая соответствующие соли. Эти реакции солеобразования протекают при сплавлении сырых материалов для получения стекла.

Из кислотных окислов наиболее важную роль играет кремнезем SiO_2 , который дает при соединении с окислами основного характера соли кремневых кислот — силикаты. Например, при соединении одной молекулы SiO_2 с одной молекулой Na_2O образуется метасиликат натрия Na_2SiO_3 по реакции:



Соединение двух молекул Na_2O с одной молекулой SiO_2 дает ортосиликат натрия:



Подобно этому могут получаться силикаты кальция CaSiO_3 , свинца PbSiO_3 и прочих металлов, образующих основные окислы.

Кроме указанных солей метакремневой H_2SiO_3 и ортокремневой H_4SiO_4 кислот, могут образовываться соли и других кремневых кислот подобного типа.

Ввиду большого содержания кремнезема в обычных стеклах он, повидному, не нацело связан химически в силикаты и частично находится в стекле в свободном состоянии. Таким образом большинство технических стекол с точки зрения их химического состава представляет собой сплавы силикатов с избытком свободного кремнезема. При наличии в стекле борного ангидрида он также оказывается соединенным с основными окислами в соли борных кислот — бораты, например метаборат натрия NaBO_2 , ортоборат кальция $\text{Ca}_2(\text{BO}_3)_2$ и т. п.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА

Ввиду того что стекло не представляет собой механической смеси своих составных частей — окислов, а содержит их, по крайней мере в значительной степени, в виде химических соединений, точный состав которых является нам неизвестным, свойства стекла нельзя точно вывести непосредственно из соответствующих свойств этих свободных окислов, содержащихся в данном стекле.

Но практически оказывается возможным во многих случаях вычислять численное значение данного свойства, исходя, если не из значения этого свойства для свободных окислов, то пользуясь экспериментально подобранными коэффициентами для каждого из окислов. Расчет ведется по принципу пропорционального сложения, пользуясь формулой:

$$K = \sum p \cdot k,$$

где K — численное значение данного свойства для стекла, p — весовое процентное содержание каждого из окислов, содержащихся в данном стекле, а k — экспериментально подобранный коэффициент, указывающий влияние на данное свойство каждого из этих окислов, отнесенный к 1% окисла. По этой формуле могут быть рассчитаны с достаточной для практических нужд точностью некоторые из физических свойств стекол, например удельный вес, механические свойства, теплоемкость и теплопроводность, коэффициент теплового расширения и некоторые другие.

Возможность получения численного значения для какого-либо свойства вещества из соответствующих свойств для его составных частей путем пропорционального сложения их называется аддитивностью свойства, а само такое свойство называется аддитивным.

Удельный вес. Удельный вес для разных сортов стекла колеблется по величине от 2,0 до 4,0. Наименьшим удельным весом обладает кварцевое стекло, наибольшим — многосвинцовое стекло. Наличие в стекле значительного содержания окислов тяжелых металлов, особенно PbO , увеличивает удельный вес, наоборот, содержание V_2O_5 уменьшает его. Удельный вес стекла может быть легко и точно рассчитан по его составу, пользуясь формулой для расчета аддитивных свойств.

Механические свойства. Из механических свойств наиболее важны — сопротивление разрыву, сопротивление сжатию, сопротивление изгибу и твердость.

Стекло обладает весьма малым сопротивлением разрыву, которое колеблется от 3 до 10 кг/мм² в зависимости от сорта стекла. Прочность увеличивается при увеличении содержания СаО и ZnO в стекле. Сопротивление сжатию, наоборот, составляет для стекла значительную величину, изменяясь от 60 до 120 кг/мм² в зависимости от состава. Сопротивление изгибу невелико и обычно не превышает 20 кг/мм².

Благодаря отсутствию текучести на пределе разрушения и малой прочности на разрыв стекло обладает хрупкостью при обыкновенной температуре.

Указанные выше значения механических свойств относятся к совершенно однородному стеклу без внутренних натяжений. Наличие в стекле неоднородностей, например расстеклованных участков, а также присутствие неравномерно распределенных внутренних натяжений могут сильно уменьшить прочность стекла. Следует также отметить пониженную прочность стекла при испытании на удар.

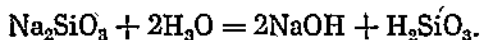
Твердость стекла по десятибалльной шкале (шкала Мооса) составляет от 4 до 7. Наибольшей твердостью обладают кварцевые стекла, наименьшей — мягкие свинцовые стекла.

Химическая стойкость. Из обычных атмосферных воздействий стекло более всего поддается действию влаги. Поэтому под химической стойкостью стекла обычно подразумевается устойчивость его по отношению к действию влаги.

Воздействие влаги на стекло обусловлено в основном химическим взаимодействием между водой и некоторыми составными частями стекла — оксидами, могущими легко соединяться с водой. Из таких оксидов в первую очередь нужно отметить щелочные оксиды Na₂O и K₂O, которые жадно реагируют с водой, например по реакции:



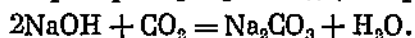
Так как в стекле эти оксиды находятся в химически связанном состоянии в виде силикатов, то здесь главным образом имеет значение реакция гидролиза щелочных силикатов, например:



В результате такой реакции образуется щелочь, например NaOH, растворимая в воде и сильно гигроскопичная, раствор которой смачивает поверхность стекла, а также кремневая кислота H₂SiO₃ в виде студня, набухшего водой, остающаяся на поверхности стекла ввиду почти полной нерастворимости этой кислоты в воде и образующая здесь тонкую пленку.

На стекло может действовать не только вода в жидком состоянии, но и влага, находящаяся в воздухе в виде водяного пара, который поглощается гигроскопичной поверхностью стекла, содержащего указанные выше вещества, могущие взаимодействовать с водой. Таким образом при хранении стекла в атмосфере, содержащей водяной пар, поверхность стекла покрывается пленкой набухшей кремне-

вой кислоты, которая пропитана водным раствором щелочей. Эта пленка называется обычно пленкой набухания. В присутствии углекислого газа в воздухе в пленке набухания может появиться также углекислая соль, например Na_2CO_3 — сода, по реакции:



Толщина пленки набухания, образующейся за определенное время, т. е. скорость разрушения стекла влагой, зависит от состава стекла и определяется обычно содержанием в стекле щелочных окислов. Можно сказать, что химическая стойкость стекла уменьшается с увеличением содержания в нем щелочных окислов K_2O и Na_2O . Поэтому наиболее химически стойкими будут стекла, содержащие наименьшее количество щелочных окислов, например кварцевое стекло, в котором щелочи совершенно отсутствуют, стекло нирекс, содержащее щелочи в небольшом количестве, и другие стекла подобного типа.

Однако это понижение химической стойкости стекла, происходящее из-за наличия в нем щелочных окислов, при не слишком высоком содержании последних может быть в значительной степени компенсировано добавкой в стекло соответствующих количеств некоторых других окислов. К таким окислам, повышающим химическую стойкость стекла, принадлежат двухвалентные окислы — CaO , BaO , PbO , ZnO , а также Al_2O_3 .

Силикаты, образуемые этими веществами, почти не поддаются гидролизу и своим присутствием на поверхности стекла как бы защищают массу стекла, содержащую щелочные силикаты, от действия влаги.

Если стекло достаточно химически стойко и не подверглось особенно сильному действию влаги, то пленка набухания, образовавшаяся на его поверхности, весьма тонка, прозрачна и невидима для глаза.

Однако при не очень высокой химической стойкости и при длительном воздействии влаги на стекло эта пленка может стать заметной из-за разрыхления и пазывления поверхности стекла в результате разрушения влагой, а также из-за кристаллизации образующейся соды.

В результате этого разрушения поверхность стекла мутнеет, делается шероховатой и покрывается пятнами. Это явление носит название выветривания стекла и происходит при долгом хранении стекла под открытым небом, во влажной упаковке и вообще в сырости. Более быстро это явление происходит при нагревании, например при отжиге в атмосфере, содержащей много водяных паров.

Однако, если даже выветривание и не зашло так далеко, чтобы разрушение поверхности стало видно на глаз, а ограничилось образованием пленки набухания значительной толщины, но еще прозрачной, последствия его легко выявляются при нагревании стекла, например во время последующей огневой обработки. При этом во время нагревания из пленки удаляется вода, пленка сморщивается, растрескивается и при оплавлении несколько оглажи-

вается, однако в ней остаются мелкие пузыри, образующиеся при затягивании трещин, так что поверхность стекла оказывается мутной. Это явление в производстве часто принимают за расстекловывание, однако, как видно, оно обусловлено совершенно другими причинами (рис. 71, 72).

Наличие на поверхности стекла тонкой пленки набухания обуславливает целый ряд свойств стекла, например, — адсорбционные



Рис. 71. Микрофотография поверхности выветрившегося стекла после нагревания. Видны трещины в поверхностном слое.

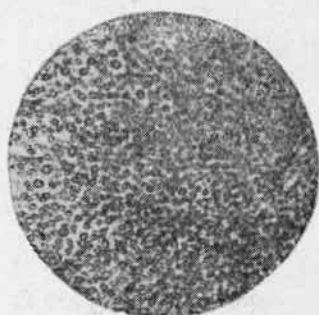


Рис. 72. Пузыри в поверхностном слое стекла, образовавшиеся в результате выветривания (микрофотография).

свойства, благодаря которым возможно серебрение стекла химическим способом, поверхностную проводимость, особенности газоотделения, о которых будет сказано ниже.

Кислоты — соляная, серная и азотная — почти не действуют на стекло, благодаря наличию на поверхности его пленки кремнекислоты, нерастворимой в этих кислотах. Плавиковая кислота HF сильно разрушает стекло, так как вступает во взаимодействие с кремнеземом по реакции:



Растворы щелочей, особенно при нагревании, также действуют на стекло, несколько разрушая его с поверхности, что можно объяснить растворением в щелочи защитной пленки кремневой кислоты, например по реакции:



Расстекловывание. Как уже было указано выше, расстекловыванием называется кристаллизация стекла. Эта кристаллизация может идти с заметной скоростью лишь при температурах, близких к тем, при которых стекло начинает размягчаться.

При расстекловывании в стекле выделяются кристаллы различных химических соединений в зависимости от состава стекла. Наиболее часто имеет место выделение кристаллов кремнезема SiO_2 , силикатов кальция CaSiO_3 , бария и некоторых других. Особенно

легко выделяется силикат кальция, почему стекло, содержащее большое количество окиси кальция, обычно легко растрескивается. Кроме окиси кальция, таким же образом облегчают растрескивание находящиеся в стекле в больших количествах окись бария и окись цинка.

Наоборот, щелочные окислы — окись натрия и особенно окись калия замедляют растрескивание, так как их силикаты трудно кристаллизуются; так же действует окись алюминия.

Таким образом надлежащим подбором состава стекла можно в достаточной мере понизить способность его к растрескиванию при сохранении других его свойств в желаемых пределах.

Практически с растрескиванием можно встретиться, во-первых, в процессе варки стекла, где уже может начаться растрескивание, проявляющееся в образовании в массе стекла довольно крупных кристаллов, нарушающих однородность стекла (камни); во-вторых, растрескивание может наступить при последующей горячей обработке стекла. Здесь особенно часто наблюдается так называемое поверхностное растрескивание, которое обуславливается в большинстве случаев изменением состава поверхностного слоя стекла в процессе нагревания.

Щелочные окислы, обычно находящиеся в стекле и понижающие склонность его к растрескиванию, являются в то же время весьма легко летучими при сильном нагревании (выше $700-800^{\circ}$), и так как они прежде всего испаряются с поверхности, то поверхностный слой стекла обедняется щелочными окислами и состав его, таким образом, изменяется в сторону, благоприятствующую появлению растрескивания. В качестве меры, противодействующей поверхностному растрескиванию, иногда применяется так называемая солька пламени, т. е. насыщение пламени, в котором стекло обрабатывается, парами соединения натрия, например поваренной соли NaCl или соды Na_2CO_3 . Эти соли вводятся в пламя горелки путем помещения в последнее куска асбеста, смоченного водным раствором соответствующей соли. При этом пламя окрашивается в желтый цвет, соответствующий свечению раскаленных паров натриевых соединений, и потери щелочей с поверхности стекла благодаря испарению их возмещаются обратным поступлением окиси натрия в стекло из пламени, насыщенного его парами.

Внешне поверхностное растрескивание проявляется в помутнении поверхности стекла, появлении шероховатостей, причем уменьшается механическая прочность стекла. При рассмотрении с увеличением на такой поверхности заметны образования иголок, елочек и кристаллов правильных форм другого рода.

Поверхностное растрескивание особенно часто наблюдается на операциях огневой обработки стекла, где пламя горелки непосредственно соприкасается с самой поверхностью стекла и сильно ее нагревает.

В некоторых случаях явление растрескивания используют для придания стеклу специальных свойств; например, при получении молочного стекла, в массе некоторых сортов которого

присутствует большое количество микроскопических кристалликов, обуславливающих рассеяние света в таком стекле.

Вязкость. Как уже было сказано выше, стекло можно рассматривать как переохлажденную, загустевшую жидкость, обладающую очень большой вязкостью. Таким образом вязкость стекла при обычной температуре чрезвычайно велика, почему стекло совершенно не обладает текучестью в этих условиях.

При нагревании вязкость стекла, подобно таковой для большинства жидкостей, уменьшается, и при определенной температуре появляются признаки размягчения стекла. Первым из таких признаков является деформация стекла под влиянием собственного веса. Наиболее легко это явление наблюдается на стеклянной палочке, положенной на две опоры и провисающей при определенной степени нагрева.

Температура начала заметного размягчения стекла иногда обозначается как температура размягчения стекла и считается мерой тугоплавкости данного сорта стекла, так как стекло не имеет, как это уже было сказано, определенной точки плавления в отличие от настоящих твердых тел, однако эта точка размягчения имеет более практическое значение, чем характер физической константы.

Температура размягчения обычных стекол лежит в пределах 400—700°, повышаясь для кварцевого стекла до 1500°.

Состав стекла сильно влияет на температуру размягчения. В очень многих случаях о тугоплавкости стекла можно судить по содержанию в нем кремнезема, — чем выше последнее, тем выше температура размягчения стекла; однако другие составные части оказывают также существенное влияние на тугоплавкость; так, повышают температуру размягчения окись кальция и особенно окись алюминия, наоборот, щелочные окислы — окись натрия и окись калия, а также окись свинца понижают температуру размягчения.

Более точные измерения изменения вязкости стекла в зависимости от температуры показывают, что вязкость стекла при повышении температуры уменьшается не равномерно, а начинает падать быстро при повышении температуры выше определенной точки. Эта точка является характерной не только для изменения вязкости, но и для ряда других важных свойств стекла, которые претерпевают в этой точке резкие изменения как например коэффициент теплового расширения, о чем будет сказано ниже. Таким образом эта точка, связанная с внезапным изменением свойств стекла, является характерной физической константой для веществ, находящихся в стеклообразном состоянии, и носит название температуры превращения стекла.

Температура превращения стекол лежит несколько ниже температуры начала заметного размягчения их и для большинства технических стекол находится в пределах 380—700°, лишь для кварцевого стекла достигая 1050°. Эта температура часто носит также название температуры закалки стекла, по причинам, которые будут изложены ниже (см. ниже о закалке и отжиге — стр. 119—120).

Согласно современным воззрениям на природу стекла в точке превращения происходят изменения внутренней структуры стекла, вследствие чего его частицы приобретают известную подвижность.

При дальнейшем повышении температуры стекло вступает в область размягчения, в которой с ним и производится обычно всякого рода операции тепловой обработки. При этом в техническом отношении является очень важной область температур, в которой стекло находится в состоянии достаточно размягченном, чтобы легко изменить форму, но в то же время достаточно вязком, чтобы не течь, как жидкость. Эта область температур наиболее удобна для обработки стекла в пламени (при стеклодувных работах, обработке стекла на станках в горячем состоянии и пр.) и лежит обычно в пределах от 500 до 1000°, а для кварцевого стекла—в пределах от 1800 до 2000°.

В практике горячей обработки стекла оказывается очень важной величина интервала температур, при которых стекло находится в пластичном состоянии. Чем шире область температур, при которых стекло является размягченным, но еще не текучим, т. е., чем медленнее изменяется вязкость стекла с изменением температуры в этой области, тем более удобной является горячая обработка такого стекла. В этом случае можно более тонко регулировать вязкость стекла во время обработки при помощи нагревания, а также менее будут колебания вязкости, происходящие из-за неизбежных в производстве неточностей температурного режима при горячей обработке.

Стекла, имеющие широкую область температур, при которых они являются пластичными, называют часто «длинными», имеющие узкую область температур — «короткими». Особенно «длинными» являются сорта стекла, содержащие значительный процент окиси свинца, которая придает стеклу мягкость и пластичность, о чем уже было сказано выше.

Термические свойства. Теплоемкость стекол зависит от состава их и может быть вычислена как аддитивное свойство по формуле пропорционального сложения. Для большинства сортов стекла теплоемкость лежит между 0,1 и 0,2 кал/г °С.

Теплопроводность стекол является также аддитивным свойством и составляет весьма малую величину, в сотни раз меньшую, чем у металлов. Так, для большинства сортов стекла она имеет значение от 0,002 до 0,003 кал/см сек °С. Такая чрезвычайно малая величина теплопроводности стекла имеет большое значение в ходе процессов нагревания и охлаждения стекла и обуславливает здесь некоторые практически важные явления (см. ниже о закалке стекла стр. 419).

Коэффициент теплового расширения стекла может очень сильно колебаться в зависимости от его сорта.

Для электровакуумной техники коэффициент теплового расширения стекла является одним из важнейших свойств стекла, так как здесь приходится очень часто впаивать в стекло металлы, а также спаивать детали из различных сортов стекла друг с другом.

В практике стеклоделия и в электровакуумной технике пользуются как линейным, так и объемным (приблизительно равным утроенному линейному) коэффициентом теплового расширения.

Значения линейного коэффициента теплового расширения для различных сортов стекла могут составлять от $5,5 \cdot 10^{-7}$ до $100 \cdot 10^{-7}$ или соответственно для объемного от $16 \cdot 10^{-7}$ до $300 \cdot 10^{-7}$.

Величина коэффициента теплового расширения стекла зависит в первую очередь от его состава. Зная химический состав стекла, можно рассчитать коэффициент теплового расширения его по формуле, применяя правило аддитивности. Этот метод очень часто применяется на практике как для расчета свойств по известному химическому составу стекла, так и при подборе состава стекла с наперед заданным коэффициентом теплового расширения; практически пользуются подобранными коэффициентами для каждого из окислов, входящих в состав стекла.

В табл. 10 приводятся такие коэффициенты, отнесенные к 1% соответствующего окисла, для вычисления объемного коэффициента расширения стекла при нормальной температуре.

Таблица 10

Коэффициенты для различных стеклообразующих окислов, служащие для расчета объемного коэффициента теплового расширения стекла

Формулы окислов	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	PbO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O
Коэффициент $k \cdot 10^7$	0,3	0,1	5,0	5,0	0,1	3,0	3,0	1,8	10,0	8,5

Расчет ведется по приведенной выше формуле: $\beta = \sum p \cdot k$, в которую вместо k подставляются соответствующие значения из табл. 10, а вместо p процентные содержания соответствующих окислов в стекле. В таблице ниже приведен такой расчет объемного коэффициента теплового расширения для стекла сорта VIB.

Таблица 11

Формулы окислов, входящих в состав стекла	Процентное содержание окислов в стекле p	Коэффициенты k для окислов	Пронаведение $p \cdot k$ для окислов
SiO ₂	66,1	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$66,1 \cdot 0,8 \cdot 10^{-7} = 52,9 \cdot 10^{-7}$
PbO	14,7	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$14,7 \cdot 3,0 \cdot 10^{-7} = 44,1 \cdot 10^{-7}$
Al ₂ O ₃	1,0	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 5,0 \cdot 10^{-7} = 5,0 \cdot 10^{-7}$
CaO	2,7	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 5,0 \cdot 10^{-7} = 13,5 \cdot 10^{-7}$
K ₂ O	6,7	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 8,5 \cdot 10^{-7} = 57,0 \cdot 10^{-7}$
Na ₂ O	8,8	$10,0 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10 \cdot 10^{-7} = 88,0 \cdot 10^{-7}$
			$260,5 \cdot 10^{-7}$

Как легко видеть из данных табл. 9, а также из приведенного расчета, некоторые составные части стекла влияют в сторону пони-

жения этого коэффициента при увеличении их содержания в стекле, как например SiO_2 , B_2O_3 , другие же повышают коэффициент теплового расширения стекла, особенно это относится к щелочным окислам Na_2O и K_2O .

Коэффициент теплового расширения стекла зависит также от температуры. Обычно значения его относятся к области температур 25—100°. При повышении температуры коэффициент теплового расширения стекла растет, сначала медленно, а затем, начиная с определенной температуры, быстрее. Эта температурная точка, являющаяся переломной в отношении повышения коэффициента теплового расширения стекла, идентична упомянутой выше температуре превращения стекла. В области температур, лежащей несколько выше этой точки, коэффициент теплового расширения стекла резко повышается и достигает значений, намного превышающих его значение при низких температурах.

Ввиду такого непостоянства коэффициента расширения стекла при различных температурах необходимо всегда обращать внимание, к какой области температур относится данное значение его.

Закалкой стекла называется появление в стекле внутренних усилий-натяжений, остающихся в стекле и после полного охлаждения; это наблюдается при быстром охлаждении стекла.

Стекланный предмет, нагретый до температуры выше точки превращения, будучи охлаждаем не очень медленно, например остывая на холодном воздухе, из-за малой теплопроводности стекла будет охлаждаться неравномерно, так что верхние слои стекла, охлажденные соприкосновением с холодным воздухом, будут иметь уже достаточно низкую температуру,—во всяком случае ниже температуры превращения стекла, в то время как во внутренних слоях стекла будет сохраняться более высокая температура, например выше температуры превращения данного стекла. В этом случае дальнейший процесс охлаждения будет связан с сокращением объема стекла, которое, как легко видеть, будет неодинаково для различных слоев охлаждаемого стеклянного предмета.

Основная причина такого неодинакового сокращения объема заключается в различных коэффициентах теплового расширения (а также коэффициентов сокращения) внешних и внутренних слоев стекла в период охлаждения, появляющемся вследствие того, что коэффициенты теплового расширения стекла различны при разных температурах.

Так как внутренние слои стекла имеют в процессе охлаждения более высокую температуру, то они будут сокращаться в объеме более сильно, чем охладившиеся с самого начала внешние слои, а так как последние, находясь ниже температуры превращения, являются уже в достаточной степени затвердевшими и не в состоянии следовать за всеми изменениями внутренних слоев, то в стекле появятся усилия, стремящиеся оторвать внутренние слои от внешних. Если эти усилия еще в процессе охлаждения превзойдут предел прочности стекла, то предмет будет разрушен, если же этого не произойдет, то усилия останутся в стекле и будут существовать в нем и после полного выравнивания температуры во всей толще стекла. Такие

усилия называются постоянными натяжениями. Закалкой стекла называется появление постоянных натяжений при охлаждении.

Как мы уже видели, появление постоянных натяжений в стекле связано с различием коэффициентов теплового расширения горячего и охлажденного стекла, а так как коэффициент теплового расширения стекла претерпевает наиболее сильное изменение при температурах, близких к точке превращения, то для получения закалки стеклу необходимо при охлаждении пройти через эту температуру. Другими словами, закалка стекла получается лишь при охлаждении стекла от температур, лежащих выше температуры его превращения, почему последняя называется также температурой закалки.

Как уже было сказано выше, постоянные натяжения в стекле получаются в результате того, что внутренние слои стекла, более горячие в процессе охлаждения, стремятся сжаться больше, чем им позволяет внешняя, уже застывшая корка; поэтому внешние слои закаленного стекла будут находиться всегда в сжатом состоянии, внутренние же слои будут удерживаться внешними в объеме большем, чем соответствующий им нормальный объем, и, сжимая внешние слои, сами будут находиться в растянутом состоянии.

Кроме постоянных натяжений в процессе охлаждения или нагревания стекла могут появиться так называемые временные натяжения, причиной которых является несоответствие объемов разных частей одного и того же куска стекла оттого, что они имеют в процессе охлаждения неодинаковую температуру. Однако эти натяжения могут существовать лишь в процессе нагревания или охлаждения и должны исчезнуть при выравнивании температуры в стеклянном предмете. Из этого не следует, что временные натяжения в отношении возможности разрушения стекла представляют меньшую опасность, чем постоянные. При слишком быстром охлаждении и связанной с этим большой разности температур в различных слоях стекла временные натяжения могут превзойти предел прочности стекла и последнее будет разрушено.

Закаленное стекло обладает некоторыми особенностями по сравнению с незакаленным; так, изменяются некоторые свойства, например удельный вес, оптические свойства. Особенно важными для нас будут механические свойства закаленного стекла.

Равномерно закаленное стекло благодаря сжатию и уплотненному поверхностному слою обладает даже несколько большей твердостью и прочностью, чем незакаленное; этим пользуются иногда на практике.

Однако во многих случаях получить равномерную закалку стеклянных предметов почти невозможно, особенно, если последние имеют сложную форму; это целиком относится к стеклянным деталям ламп, которые имеют обычно довольно сложный профиль.

Если натяжения неравномерны, то механическая прочность стеклянной детали не только не повышается, но, наоборот, уменьшается; кроме того, внутренние натяжения, уравновешенные внутри куска стекла, могут проявиться и разрушить стекло при малейшем нарушении целостности его поверхности, например при царапине, а также при

изменении температуры. В последнем случае к постоянным натяжениям, присутствующим в стекле, прибавляются временные, возникающие в процессе нагревания или охлаждения, и результирующие усилия легко могут превзойти предел прочности стекла и привести его к растрескиванию.

Стекланный предмет, имеющий значительные постоянные, неравномерно распределенные натяжения, может подвергаться растрескиванию иногда без видимой причины в результате незначительных внешних воздействий; опасны, например, сквозняки в помещениях, где обрабатываются стеклянные детали, имеющие еще не уничтоженные натяжения, так как в результате ничтожного на первый взгляд местного охлаждения в стекле возникают трещины, что часто приводит к появлению большого брака в производстве.

Из указанного выше вытекает, что присутствие постоянных натяжений в стеклянных изделиях в промежуточных стадиях обработки их, равно как и в стадии готового изделия, является крайне нежелательным и может привести к весьма вредным последствиям; это в полной мере относится к производству электровакуумных приборов, где часто применяют стеклянные детали сложных форм, в которых получаются очень неравномерные натяжения при быстром охлаждении.

В производстве явление закалки стекла обычно получается во время охлаждения стекла после операции горячей обработки его. В этих случаях можно получать стекло и не имеющее значительных натяжений, если производить охлаждение стекла достаточно медленно. Однако это можно осуществить далеко не во всех случаях горячей обработки стекла, так как при многих операциях, связанных с формовкой стеклянного изделия (например выдувание стеклянных колб, вытягивание трубок, штамповка вводов в ножки ламп и пр.), оно должно достаточно быстро охлаждаться во время самой операции; кроме того, оказывается чрезвычайно невыгодным занимать оборудование на время медленного охлаждения изделия. Поэтому обычно допускается охлаждение с такой скоростью, чтобы образовавшиеся натяжения как постоянные, так и временные не разрушили стекло во время самого процесса охлаждения. После этого должны быть приняты меры к снятию получившихся постоянных натяжений, прежде чем пустить деталь в дальнейшую обработку или выпустить как готовое изделие.

Для уничтожения постоянных натяжений применяется отжиг стекла.

Процесс уничтожения закалки в стекле начинается почти с заметной скоростью при температурах, превышающих температуру превращения стекла (температуры закалки), причем скорость процесса сильно повышается с повышением температуры; так, можно приблизительно считать, что на каждые $9-10^{\circ}$ повышения температуры время полного уничтожения натяжений при этой температуре уменьшается в два раза. Обычно в качестве температуры отжига стекла выбирается та температура, при которой натяжения в этом стекле уничтожаются в течение 15 мин. Эта температура лежит на несколько десятков

градусов выше температуры закалки. Однако отжиг необязательно вести именно при этой температуре. Как было уже сказано, натяжения начинают исчезать с заметной скоростью (через 15—20 час.) при температурах, лежащих вблизи температуры закалки. Точно так же можно уничтожить натяжения, нагревая стекло до более высоких температур, при которых натяжения исчезают за очень короткое время—за несколько минут или даже за доли минуты.

Все же на практике, в частности в электровакуумном производстве, стараются отжигать стекло при его нормальной температуре отжига, так как при отжиге с более высокой температурой время отжига становится слишком длительным для массового производства, а при слишком высокой температуре во время отжига появляется опасность деформации детали, ввиду того что температура начала размягчения стекла лежит лишь немного выше температуры отжига.

После того как натяжения опять выдержкой стекла при температуре отжига, оказывается необходимым охладить стекло с этой температуры до нормальной без появления натяжений вновь. Для этого необходимо достаточно осторожное охлаждение, так как температура отжига лежит выше температуры закалки и при быстром охлаждении в области, лежащей между этими температурами, закалка в стекле появится вновь. По этой причине область температур между температурами закалки и отжига называется критической областью данного стекла, и охлаждение после отжига в этой температурной области должно быть особенно медленным, чтобы не привести к появлению новых натяжений. Когда эта зона температур пройдена, и стекло охлаждено ниже температуры закалки, постоянные натяжения появиться вновь не могут, и стекло можно охлаждать достаточно быстро (опасаясь однако разрушения его от временных натяжений).

При этом не удается полностью избавиться от натяжений, но остающиеся сравнительно слабые и не очень неравномерные натяжения не считаются особо вредными в электровакуумном производстве.

На практике отжиг производят почти после каждой операции горячей обработки стекла, помещая детали в печь или стационарную, или с движением детали внутри ее (например карусельную), или с движением по наклонной плоскости. Наиболее выгодно охлаждать деталь после предыдущей операции горячей обработки как можно меньше, так как в этом случае деталь меньше подвергается опасности растрескаться при нагревании и охлаждении, сокращается время отжига и экономится энергия, идущая для нагрева печи отжига.

Устойчивость стекла против резких изменений температуры называется термической стойкостью стекла и зависит от ряда его физических свойств; были сделаны даже попытки вычислить его термическую стойкость, выводя ее из физических свойств стекла и пользуясь эмпирически подобранными формулами.

В первую очередь термическая стойкость стекла зависит от его коэффициента теплового расширения. Так, натяжения, разрушающие

стекло, будут тем больше, чем больше деформация при изменении температуры, а так как последние возрастают с повышением коэффициента теплового расширения, то термическая стойкость будет тем выше, чем меньше коэффициент теплового расширения стекла. Наивысшую термическую стойкость имеет кварцевое стекло, обладающее ничтожным коэффициентом теплового расширения.

Термическая стойкость зависит также от теплопроводности стекла, повышаясь с ее увеличением, так как временные натяжения, могущие разрушить стекло, будут тем больше, чем больше разность температур в различных слоях стеклянного предмета, создающаяся благодаря низкой теплопроводности стекла и возрастающая с понижением последней. Кроме того, термическая стойкость повышается с увеличением механической прочности стекла, дающей стеклу возможность сопротивляться разрушающему действию натяжений.

Термическая стойкость является одним из свойств стекла, наиболее важным при его горячей обработке в массовом производстве, в особенности в электровакуумной технике.

Электрические свойства. Диэлектрическая постоянная стекол лежит для большинства сортов в пределах 5—10.

Пробивная напряженность для большинства сортов лежит в пределах 20—30 кВ/мм. Как правило, электрическая прочность выше у стекол с высоким содержанием борного ангидрида (боросиликатных).

Удельное электрическое сопротивление стекол различается поверхностное и объемное.

Поверхностное сопротивление стекла сильно зависит от состояния поверхности его и почти целиком определяется электрическим сопротивлением пленки набухания. Пленка набухания, образующаяся на поверхности стекла при соприкосновении его с влажным воздухом, содержит раствор щелочи или соды в воде, поэтому она является хорошим проводником электрического тока. Такое стекло будет иметь пониженное поверхностное сопротивление.

Отсюда следует, что поверхностное сопротивление стекла при прочих равных условиях тем выше, чем выше его химическая стойкость. Таким образом наиболее высокие значения поверхностного сопротивления имеет кварцевое стекло; стекла же, содержащие в своем составе щелочные окислы, обладают, как правило, тем меньшим поверхностным сопротивлением, чем выше содержание этих окислов.

Но так как поверхностное сопротивление определяется не содержанием щелочных окислов в стекле, а наличием разрушения поверхности стекла, обусловленного не только составом стекла, но и соответствующим внешним воздействием, т. е. наличием влаги, то последнее обстоятельство оказывает влияние на поверхностное сопротивление. Действительно, в большинстве случаев поверхностное сопротивление стекла есть функция влажности окружающей атмосферы: при повышении относительной влажности поверхностное сопротивление резко падает.

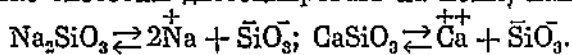
С повышением температуры поверхностное сопротивление растет, так как при этом падает относительная влажность окружающей атмосферы, и влага, содержащаяся в пленке набухания, начинает испаряться, а количество проводящей жидкости в поверхностном слое уменьшается. Кварцевое стекло имеет удельное поверхностное сопротивление около 10^{14} , обычные сорта стекла — около 10^8 ; это значение сильно падает с увеличением влажности атмосферы.

В электровакуумной технике поверхностное сопротивление стекла приходится принимать во внимание сравнительно редко, так как поверхность стекла, находящаяся в вакууме, естественно, не подвергается действию влаги, а поверхность, находящаяся на воздухе во время работы прибора, обычно нагревается и поэтому находится в условиях, обеспечивающих достаточное высокое поверхностное сопротивление.

Если все же поверхностная проводимость мешает нормальной работе прибора, то принимают меры к уменьшению ее, делая соответствующие изоляторы из кварцевого стекла, заключая электроды, утечку между которыми желательно уменьшить, в длинные трубки, иногда с юбками, и, наконец, заключая весь прибор в сосуд, в котором поддерживается повышенная температура ($50-100^\circ$) и пониженная влажность, например при помощи осушающего вещества (хлористого кальция, фосфорного ангидрида и т. п.).

Объемное сопротивление стекла при нормальной температуре составляет $10^{12}-10^{15}$ Ом, поэтому стекло может считаться хорошим изолятором при этих условиях, однако объемное сопротивление стекла, в отличие от поверхностного, сильно падает с повышением температуры. Объемная электропроводность стекла имеет хорошо выраженный характер электролитической, ионной проводимости.

Это хорошо согласуется с приведенной выше характеристикой стекла, как переохлажденного раствора, содержащего кремнезем и соли кремневой кислоты (силикаты). Как известно, соли в растворах подвергаются электролитической диссоциации, т. е. распаде на ионы металла и ионы кислотного остатка под влиянием действия теплового движения. В стекле имеются различные силикаты, которые также способны диссоциировать на ионы, например:



Под действием электрического поля, например при приложении разности потенциалов между электродами, разделенными слоем стекла, ионы будут испытывать силу, заставляющую их двигаться, — положительно заряженные катионы металлов — к катоду, а отрицательно заряженные — анионы к аноду. Однако скорости передвижения — подвижности — ионов будут различны, а некоторые более быстрые ионы могут играть решающую роль в переносе электричества через данный электролит. Так обстоит дело в стекле, где согласно экспериментальным данным наиболее подвижными являются

ионы щелочных металлов Na^+ и K^+ , подвижности же других ионов, как катионов, так и анионов, практически можно не принимать во внимание.

Поскольку проводимость внутри стекла обусловлена движением ионов щелочных металлов, эта проводимость должна возрастать при увеличении содержания оксидов щелочных металлов в стекле или, соответственно, удельное объемное сопротивление стекла должно падать при этом увеличении. В действительности в большинстве случаев наблюдается увеличение удельного объемного сопротивления стекла по мере снижения содержания щелочных оксидов в стекле; так, кварцевое стекло, совершенно не содержащее щелочных оксидов, имеет наивысшее значение удельного объемного сопротивления из всех сортов стекла. Повышение содержания в стекле некоторых оксидов, особенно окиси свинца PbO , увеличивает удельное электрическое сопротивление его.

При повышении температуры электролитическая диссоциация силикатов увеличивается, ионов щелочей становится больше. Кроме того, вязкость стекла понижается, движение ионов облегчается, и поэтому с повышением температуры объемная электропроводность стекла растет, удельное объемное сопротивление падает (на каждые 10° повышения температуры оно уменьшается в два раза). Это падение удельного сопротивления особенно резко проявляется по близости от температуры превращения стекла, где, как уже было указано, сильно понижается вязкость стекла и увеличивается подвижность его частиц.

Очень часто в электровакуумной технике вредна не столько утечка электрического тока через стекло, как последствия утечки, приводящие стекло к разрушению. При прохождении через стекло электрического тока происходит перенос вещества, его разложение — явление, называемое процессом электролиза. Изменения, происходящие в стекле во время электролиза, в первую очередь вызываются движением ионов щелочных металлов.

Рассмотрим случай электролиза стекла при действии постоянного электрического тока.

При приложении постоянной разности потенциалов к электродам, проходящим сквозь стекло, в последнем создается электрическое поле, в котором ионы будут сдвигаться в направлении, соответствующем знаку их заряда. В частности, ионы щелочных металлов Na^+ и K^+ , единственные, обладающие значительными подвижностями в стекле, будут двигаться к катоду и, параллельно смещаясь, уходить от анода. Таким образом через некоторое время у анода образуется тонкий слой стекла, обедненный соединениями щелочных металлов из-за ухода отсюда их ионов. Этот слой стекла, отличаясь от остальной массы по своему составу, будет отличаться от нее и по свойствам. Коэффициент теплового расширения стекла в этом слое меньше, чем у остального стекла, и одно это обстоятельство создает условия для разрушения стекла при изменениях температуры. Но еще большая опасность разрушения появляется в результате изменения электрических свойств в анодном слое стекла. Действительно, с уходом ионов щелочных металлов, в особенности ионов натрия из анодного слоя, стекло приобретает меньшую электропро-

водность, т. е. большее удельное сопротивление, чем остальная масса. Поэтому вместо равномерного падения потенциала во всем слое стекла, которое имело здесь место до электролиза, после электролитических изменений здесь будет сравнительно пологое падение потенциала в толстом слое неизменного стекла, а большая часть напряжения будет круто падать в тонком анодном слое из-за большого удельного сопротивления его. По этой причине в анодном слое стекла может создаваться градиент потенциала, превосходящий пробивную напряженность стекла. В этом случае получается электрический про-

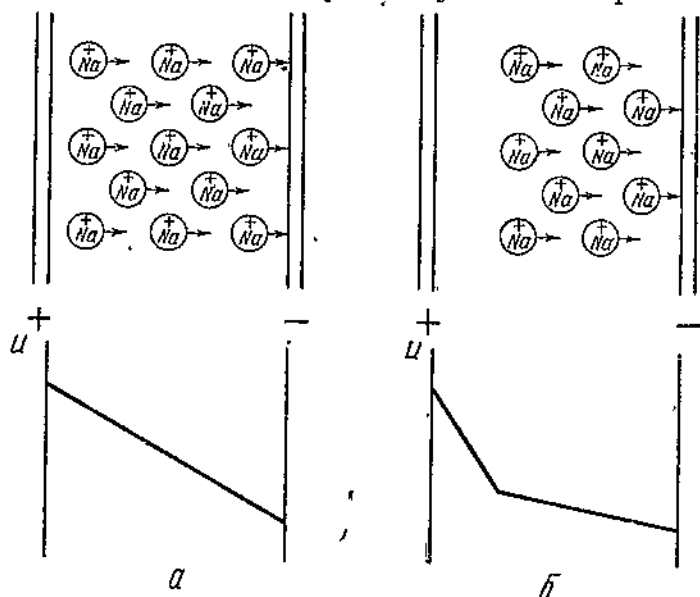


Рис. 73. Распределение ионов щелочного металла и падение потенциала в стекле до электролиза—а и при наличии его—б.

бой стекла у поверхности электрода, служащей анодом, что на практике бывает заметно по появлению в этом месте мелких искорок и трещин, образующихся в результате тепловых явлений, происходящих во время пробоя. Схема явлений, происходящих при электролизе стекла постоянным током, дана на рис. 73.

Явления электролиза в стекле и разрушение при этом стекла между электродами наблюдаются и при прохождении (утечке) переменного тока через стекло; однако механизм явления здесь не вполне ясен.

Электролиз стекла — одно из самых опасных явлений в стекле лампы, происходящих как в процессе изготовления ее, так и во время работы, и часто причиняет большие неприятности.

Совершенно устранить явления электролиза в слое стекла между впаянными в него электродами нельзя, но можно принять меры к ослаблению его, так, чтобы это явление практически не снижало срока службы лампы.

Во-первых, как было указано выше, электропроводность стекла зависит от его состава. Явления же электролиза тем больше и скорее проявляются, чем большее количество электричества протекло через стекло, т. е. при прочих равных условиях, чем больше электропроводность стекла, тем больше опасность электролитического разрушения стекла (высокая рабочая температура, значительное напряжение между электродами), а поэтому в таких случаях следует применять сорта стекла с достаточно высоким удельным сопротивлением (кварцевое, пайрекс, нонекс, многосвинцовое и т. п.).

Во-вторых, электропроводность стекла сильно увеличивается с повышением температуры, следовательно и явления электролиза в стекле также усиливаются с возрастанием температуры, поэтому для уменьшения опасности электролиза стекла стараются, чтобы оно в местах прохождения электродов было возможно холоднее; с этой целью делают тепловые экраны, искусственное охлаждение и т. д.

Наконец, еще одной мерой, позволяющей уменьшить вредное действие электролиза, является удаление электродов друг от друга на возможно большее расстояние; при этом сопротивление слоя стекла между электродами повышается, ток утечки оказывается очень малым и соответственно этому и явление электролиза очень слабым.

Явления электропроводности и электролиза стекла в электровакуумной технике особенно важны в стеклянных ножках электронных ламп. Там часто электроды, между которыми имеется разность потенциалов в несколько десятков и даже сотен вольт, расположены поблизости друг к другу. Так же важны эти явления во внутриламповых изоляторах, работающих при довольно высоких температурах и при значительных напряжениях на электродах.

Диэлектрические потери в стеклянных деталях ламп имеют значение лишь при работе электронных ламп на колебаниях очень высокой частоты, т. е. при очень малой длине волны. Угол диэлектрических потерь сильно зависит от состава стекла, температуры стекла и частоты колебаний. Зависимость угла потерь от состава стекла и температуры почти аналогична зависимости внутренней электропроводности стекла от тех же причин. Как правило, можно сказать, что чем больше внутренняя электропроводность стекла, тем больше его угол потерь, и чем круче температурный ход внутренней электропроводности, тем круче он и для угла потерь. Замечено, что присутствие окиси натрия сильнее повышает электропроводность и угол потерь стекла, чем окиси калия в том же количестве, поэтому калийные стекла являются более стойкими в электрическом отношении, чем натровые. Существуют сорта стекол, обладающие весьма низким углом потерь — кварцевое, нонекс и др.

Оптические свойства. Показатель преломления стекла в зависимости от его состава изменяется в пределах от 1,4 до 1,8.

Прозрачность стекла зависит от его однородности, наличия трещин, всякого рода посторонних включений; шероховатость поверхности приводит обычно к рассеянию проходящего света и к непрозрачности.

Иногда специально увеличивают рассеяние света стеклом, деля его поверхность матовой или добавляя в стекло вещества, легко выкристаллизовывающиеся в виде микроскопических зернышек, например фтористого кальция (молочные стекла).

Окраска стекла зависит от его состава. Стекло, содержащее лишь окислы, упомянутые выше (см. химический состав технических стекол), бесцветно, но даже небольшое содержание некоторых других окислов может окрасить стекло в различные цвета. Так, закись железа FeO окрашивает стекло в грязно-зеленый цвет, окись железа Fe_2O_3 — в грязно-желтый, окись марганца Mn_2O_3 и закись никеля NiO — в фиолетовый, закись кобальта CoO — в голубой, окись хрома Cr_2O_3 — в изумрудно-зеленый и т. д.

В электровакуумной технике окраска стекла применяется довольно редко, главным образом для осветительных ламп. Весьма важное значение имеет окраска стекла, получающаяся из-за содержания нежелательных примесей в сырых материалах, идущих для его варки. Так как в сырье, в материале горшков и печей, в которых варят стекло, в инструменте, которым оно набирается и т. д., содержится в значительном количестве железо, то последнее, попадая в стекло, окрашивает его соответственно тому виду окисла, который находится в стекле. Обычно для электровакуумных приборов требуется вполне бесцветное стекло, поэтому окраски, получающейся из-за примеси железа, избегают. Если железо присутствует в стекле, то стараются иметь его в виде окисных соединений, так как окись железа Fe_2O_3 окрашивает стекло в желтый цвет, который менее заметен, чем зеленая окраска, получающаяся от присутствия закиси железа FeO , а кроме того, желтая окраска легче отбеливается, чем зеленая. Для того чтобы получить соединения железа в виде окисных, во время варки стекла добавляют окислитель, например селитру. Получающуюся при этом желтую окраску можно частично компенсировать (отбелить) добавкой в стекло такого вещества, которое бы окрашивало стекло в цвет, дополнительный к желтому, т. е. фиолетовый. Для этого добавляют в стекло соединения марганца или иногда никеля, которые дают как раз нужную здесь фиолетовую окраску, в результате чего стекло кажется бесцветным.

Технические сорта стекла плохо пропускают ультрафиолетовые лучи из-за загрязнения, главным образом железом, которого достаточно 0,02%, чтобы сделать стекло практически не пропускающим ультрафиолетовые лучи. Наиболее хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи кварцевое стекло, но кроме него в настоящее время изготавливается и другой сорт стекла, довольно хорошо пропускающий эти лучи, так называемое увиолевое стекло.

Пропускаемость стекла для рентгеновских лучей зависит от атомных номеров элементов, входящих в состав стекла. Больше всего рентгеновские лучи (особенно мягкие) поглощаются веществами, содержащими элементы с большим атомным номером; с этой точки зрения в стекле, через которое должны проходить рентгеновские лучи, например служащем для изготовления рентгеновских трубок, не-

должно находиться таких соединений, как окислы бария и свинца BaO и PbO . Наоборот, стекла, содержащие большие количества окиси свинца, применяются как защитный материал, служащий для предохранения от действия рентгеновских лучей, так как они сильно их поглощают.

ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

Сырые материалы. Как было положено выше, стекло состоит из целого ряда окислов, сплавленных друг с другом. Но сырые материалы, применяющиеся для сварки стекла, во многих случаях не являются окислами, а представляют собой вещества, из которых могут быть получены соответствующие окислы при химических реакциях во время процесса варки стекла.

Кремнезем SiO_2 берется в виде песка, представляющего собой мелкие кристаллики кварца. Вредной примесью в песке является железо, которое окрашивает стекло. Допустимо содержание окиси железа в песке до 0,3%.

Песок обычно промывают, сушат и просеивают.

Борный ангидрид B_2O_3 вводится в виде борной кислоты H_3BO_3 или в виде буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; в последнем случае вместе с B_2O_3 вводится также Na_2O . Борнокислые соединения являются дорогими материалами.

Глинозем Al_2O_3 вводится в виде каолина (белой глины) $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полевого шпата KAlSi_3O_8 или как таковой (пудры для производства алюминия).

Окись натрия берется в виде кальцинированной соды Na_2CO_3 , являющейся дешевым продуктом основной химической промышленности.

Для введения окиси калия служит поташ K_2CO_3 .

Окись кальция берется в виде известняка CaCO_3 или его разновидностей (мел, мрамор); необходимо выбрать известняк с возможно меньшим содержанием окиси железа, которая всегда в нем содержится.

Окись магния вводится в виде минерала доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, являющегося весьма распространенным и дешевым материалом.

Окись бария берется в виде минерала витерита BaCO_3 или искусственного углекислого бария.

Окись свинца вводится в виде свинцового оурика Pb_3O_4 (красная краска). Соединения свинца являются довольно дорогими материалами, и значительная часть их ввозится к нам из-за границы.

Окись цинка ZnO берется в виде таковой (цинковые белила).

Кроме этих главных материалов для варки стекла применяются некоторые подсобные материалы, имеющие, однако, большое значение в процессе варки. В качестве таких материалов нужно указать селитру NaNO_3 , применяющуюся в качестве окислителя для окислов железа и при варке свинцовых стекол, где она предотвращает восстановление свинца; двуокись марганца MnO_2 (минерал пиролюзит), добавляемую для обесцвечивания стекла; окись мышьяка As_2O_3 , применяющуюся в процессе осветления стекла; красители, применяемые при варке цветных стекол; глушители, применяемые для

получения молочного стекла, и др. Все сырые материалы должны быть предварительно высушены, измельчены и просеяны.

Далее материалы, подготовленные таким образом, отвешиваются в количествах, нужных по расчету для получения стекла данного сорта, и смешиваются обычно в механических смесителях. От хорошего измельчения и перемешивания сырых материалов зависят быстрота варки и однородность готового стекла. Такая смесь подготовленных сырых материалов, готовая для варки стекла, называется шихтой. Кроме сырых материалов в шихту иногда вводится стеклянный бой; таким образом

можно использовать брак и отходы стекла, получающиеся в процессе производства.

Варка стекла. Процесс варки стекла заключается в сплавлении шихты и получении из нее однородной стеклянной массы после проведения всех химических реакций. Этот процесс производится в печах, которые бывают различных типов. В настоящее время в практике стекловарения распространены два основных типа стеклоплавильных печей — печи горшковые и ванновые, которые различаются не только в конструктивном отношении, но и в принципе технологического процесса.

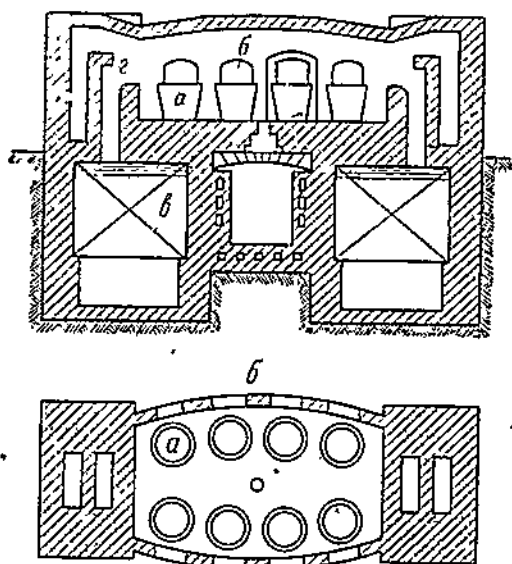


Рис. 74. Стеклоплавильная горшковая регенеративная печь:

а — горшки, б — окна, г — регенераторы, г — горелки.

Горшковая стеклоплавильная печь (рис. 74) представляет собой печь с горизонтальным подом и сводом, отапливаемую газом или нефтью, подаваемыми в печь в смеси с воздухом через специальные отверстия — горелки.

На под печи ставятся горшки из огнеупорной шамотовой глины, в которых и варится стекло. Эта печь периодического действия. Загрузка шихты в горшок и выборка стекла из горшка производится один раз в сутки. Под печью находятся обычно регенераторы — устройства, позволяющие использовать теплоту отходящих топочных газов. Перед каждым горшком расположено отверстие — окно для загрузки шихты и выборки стекла. Очень часто печь имеет круглую форму с горшками, расположенными по окружности (нередко 8—10 горшков).

Процесс варки стекла в горшковой печи начинается с разогревания печи с установленными в ней горшками до температуры 1250—

1300° С. При этом помещают в горшок небольшое количество стеклянного боя и дают ему расплавиться и покрыть расплавленным слоем стенки внутри горшка. Далее загружают шихту небольшими порциями во избежание вспенивания массы из-за выделения большого количества газов. При этом постепенно поднимают температуру печи до 1400—1450° С. Когда вся шихта расплавится, снимают пену, но стекло в горшке еще остается неоднородным, оно содержит большое количество нерастворившихся частиц шихты и массу мелких пузырьков газов, выделившихся из шихты при ее нагревании. Для того чтобы получить стекло однородное и прозрачное, нужно удалить эти частицы и пузырьки, т. е. провести очистку стекла. Процесс очистки заключается в выдерживании стекла от 5 до 10 час. в горшке в печи при температуре 1400—1500°; при этом нерастворившиеся частицы растворяются или оседают, а пузырьки газов поднимаются вверх и удаляются из стекла в виде пены. Однако, если ждать естественного удаления мельчайших пузырьков из всей толщи стекла в горшке и растворения частиц, то на это потребуется значительное время, что увеличивает стоимость стекла (большой расход топлива, малая производительность печи) и опасно для его качества. При сильно затянувшемся процессе варки стекла из последнего могут в заметных количествах испариться окислы щелочных металлов, и полученное стекло будет переварено, т. е. будет иметь неподлежащий состав и соответственно ненормальные для данного сорта свойства, например уменьшенный коэффициент теплового расширения (потеря щелочей).

Поэтому во время процесса осветления прибегают к искусственному перемешиванию стекла в горшке и удалению из него мелких пузырьков при помощи бурления. Бурление заключается в том, что на дно горшка с расплавленным стеклом помещают на железном пруте кусок сырого дерева — бурлилку. При обугливании этого дерева выделяется большое количество газов, газы, выделяясь в виде больших пузырьков, устремляются снизу вверх, производя перемешивание содержимого горшка, увлекая за собой и вынося на поверхность стекла мелкие пузырьки, имеющие слишком малую скорость подъема в вязком стекле. Вместо бурлилки может служить закрытый ковш с водой, которая, испаряясь, будет также давать поднимающиеся пузырьки, а для бурления очень вязких стекол применяют окись мышьяка As_2O_3 , которую кусками бросают в горшок со стеклом; в силу своего высокого удельного веса куски As_2O_3 падают на дно горшка и там постепенно испаряются, производя перемешивание и удаление пузырьков.

Осветление стекла можно ускорить повышением температуры, так как при этом вязкость стекла уменьшится. Но повышение температуры может повести к весьма опасным последствиям из-за большого испарения щелочных окислов, о чем уже упоминалось, и из-за снижения срока службы горшка и повышения опасности выхода его из строя во время процесса варки, что обычно связано с потерей всей порции стекла, а иногда и с выходом из строя всей печи. Полнота осветления контролируется пробой стекла из горшка,

Когда стеклянная масса в горшках станет чистой и прозрачной, температуру в печи снижают до $1100-1200^{\circ}$ в зависимости от сорта стекла, при этом стеклянная масса делается более вязкой, а это необходимо для того, чтобы забирать ее при выработке. Эта стадия варки стекла называется «студкой». На этом операция варки заканчивается, и после этого можно приступать к выработке изделий из сваренного таким образом стекла.

Ванная стеклоплавильная печь (рис. 75) представляет собой удлиненную печь, с одного конца которой находится загрузочное окно,

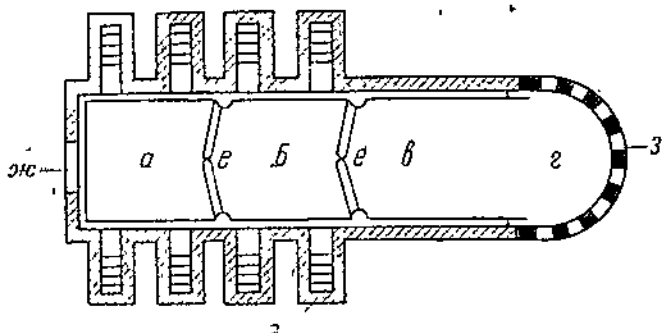


Рис. 75. Стеклоплавильная ванная печь:

а—зона варки, б—зона осветления, в—зона студки, г—зона выработки, д—горелки, е—мосты, жс—окно для загрузки шихты, з—окна для выработки.

а с противоположного — окна для выработки. Эта печь работает непрерывно. Такие печи также отопляются газом или нефтью и снабжаются регенеративным устройством. Ванные печи имеют смысл строить только там, где требуется варить большие количества стекла одного и того же сорта, так как производительность таких печей весьма велика, а перестройка процесса в этой печи для изменения сорта стекла занимает много времени.

Шихта загружается в работающую печь через загрузочные окна, плавится на подду, и расплавленная масса течет по подду по направлению к противоположному концу печи, где находятся окна выработки. По пути масса, протекая сравнительно тонким слоем по подду печи, проходит все стадии осветления и подходит к окнам выработки уже совершенно чистой. Для устранения пены, получающейся на поверхности стекла во время варки, служат мосты из шамотового кирпича, которые задерживают пену, не давая ей проникать к окнам выработки; расплавленная же масса свободно течет под этим мостом. У окон выработки поддерживается температура, соответствующая выработке данного сорта стекла.

Выработка стеклянных полуфабрикатов. Для электровакуумного производства имеет значение выработка колб и весового стекла, т. е. трубок и палочек — штабиков. В отличие от колб, трубки и палочки измеряются по весу и потому называются весовым стеклом.

Выработка колб может производиться как ручным способом, так и на автоматах. Ручной способ, более старый, заключается в том, что рабочий набирает на конец железной трубки («дудки») комок расплавленного стекла из горшка или из ванны (рис. 76), раздувает его в пузырь, разравнивает этот пузырь («баночку», рис. 77) на чугунной плите («правило»), повторяет набор стекла столько раз, сколько нужно, чтобы получить достаточно большой пузырь, и опускает его в смазанную угольной пастой разъемную форму из дерева или чугуна; в этой форме пузырь вращается от руки и раздувается. После остывания колбы в форме и затвердевания стекла форма разнимается, и колба откалывается от трубки. Для раздувания колб применяется как дутье ртом, так, в последнее время, и сжатый воздух. При ручной работе рабочий за смену может выработать около 700 шт. малых колб.

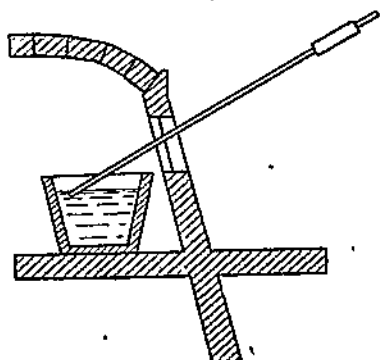


Рис. 76. Набор стекла из горшков дудной.

В настоящее время имеются автоматы для производства колб, которые работают по принципу, похожему на ручное выдува-

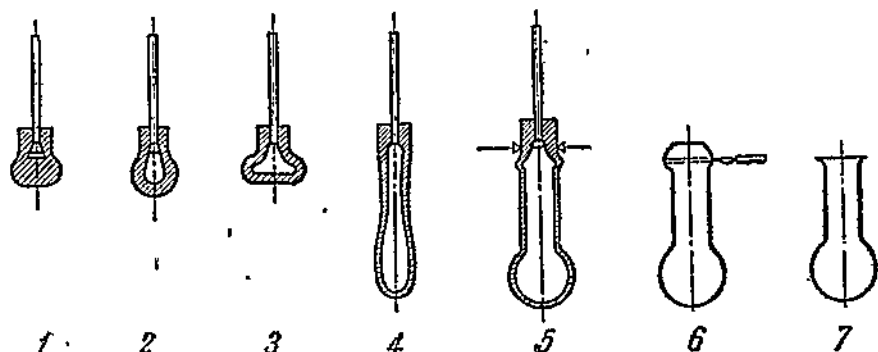


Рис. 77. Последовательность операций ручной выработки колб:

1—набор стекла, 2,3—баночки, 4—пузырь перед опусканием в форму, 5—откол колбы от дудки после выдувания в форме, 6—обрезка шейки колбы, 7—готовая, обрезаемая колба.

ние, например машина Вестлека, которая забирает порцию стекла и раздувает ее на трубке в форме. Такая машина может производить около 2000 колб в час. Наиболее современным типом автомата для производства колб является конвейерный тип, применяющийся в настоящее время в Америке. В этой машине стекло течет из ванны тонкой лентой на конвейерную ленту, состоящую из пластин с отверстиями. Во время движения ленты стекло

продвигается пуансоном в отверстия в пластинках и раздувается в формы, находящиеся под лентой. Производительность этих машин еще больше.

Механизация выдувания колб имеет большое значение, так как при этом увеличивается производительность труда (одна машина заменяет несколько десятков рабочих-стеклодувов), улучшаются условия труда (ручное выдувание колб, особенно ртом, — весьма тяжелая и вредная операция) и получаются более стандартного качества колбы, в особенности по равномерности толщины стенок, что имеет для лампового производства большое значение. Однако механизация выдувания колб может с успехом применяться лишь для колб, требующихся в больших количествах (по несколько десятков тысяч в день), так как настройка машины на разные типы колб весьма затруднительна; колбы же, применяемые в небольших количествах, выдуваются в настоящее время всюду вручную.

Выработка весового стекла также может вестись как вручную, так и механическим способом.

Ручной способ выработки трубок и палочек состоит в том, что набирают стекло из печи на трубку для выдувания. Это стекло раздувается и разравнивается в виде цилиндрического пузыря. К нижнему концу пузыря прикрепляется железный стержень («лепка») и стекло растягивается расходящимся в разные стороны подсобным рабочим, тянущим лепку, и выдувальщиком, держащим наборную трубку и раздувающим через нее стекло, чтобы при растягивании стенки трубки не спадали. Набор в зависимости от диаметра трубок может быть до 20 кг. Растягивание производится на длину 20—30 м. При выработке палочек стекло не раздувают. Получаемые таким способом трубки не имеют точных стандартных размеров (внешний диаметр, толщина стенок, отклонения от круглой формы). В этом отношении ручной способ совершенно не удовлетворяет электровакуумное производство, нуждающееся в точно стандартном, по размерам, весовом стекле, так как дальнейшая обработка его обычно ведется на автоматах. При ручном способе работы из полученных трубок можно выбрать лишь очень небольшую часть удовлетворяющих требованиям в отношении допусков, остальные же нужно или использовать не по назначению, или пускать в переработку как бой.

В настоящее время существует несколько способов механической выработки весового стекла. Наиболее распространенным за границей является способ Даниера, заключающийся в том, что расплавленное стекло течет из печи на вращающуюся наклонную трубку из шмота с наконечником из жароупорного металла; внутрь трубки может вдуваться воздух для раздувания трубки, сползающей с шмотовой трубы (рис. 78). Далее сползающая стеклянная трубка подхватывается конвейерной лентой и после затвердевания режется на куски. При надлежащих регулировке температуры стекающего стекла, скорости вращения трубки, скорости хода конвейера и пр. можно на этой машине получить трубки и штабики нужного размера и стандартного качества.

У нас начинает распространяться в последнее время способ Королева, состоящий в том, что трубку вытягивают в вертикальном направлении из кольцевого отверстия шамотовой подочки, плавающей на поверхности расплавленного стекла в ванне (рис. 79). Внутри трубки вдвигается воздух. Трубку начинают тянуть из лодочки при помощи куска железной трубки («приманка»), к концу которой стекло прилипает и тащится за ним вверх. Вверху захватывают вытянутую стеклянную трубку каким-либо тянущим приспособлением и продолжают вытяжку, отрезая время от времени затвердевшие куски трубки. Таким способом также можно получить довольно точные наделки.

Методы обработки стекла в электровакуумном производстве. В электровакуумное производство стекло поступает в виде полуфабрикатов (колб и весового стекла), трубок и палочек (штабиков).

Ввиду того что здесь потребляются весьма значительные количества специальных сортов стекла, главным образом в виде тонкостенных изделий, перевозка которых связана с потерями на бой, в настоящее время очень часто предприятия электровакуумной промышленности имеют свои стекольные заводы, расположенные поблизости. Но приходится считаться также с тем, что значительные количества стеклянных полуфабрикатов доставляются на электровакуумные заводы и со стороны.

Обработка колб. Колбы, поступающие на электро-

вакуумное производство со стекольного завода, доставляются в соответствующей таре, предохраняющей их от боя во время перевозки. Тарой часто служат ящики, в которые укладываются колбы, завернутые в бумагу и переложенные стружками или соломой. Недостатками этой тары являются, во-первых, возможность попадания загрязнений внутрь колб, а во-вторых, соприкосновение поверхностей колб с такими сильно гигроскопичными материалами, как стружки или солома, что может привести к разрушению стекла влагой.

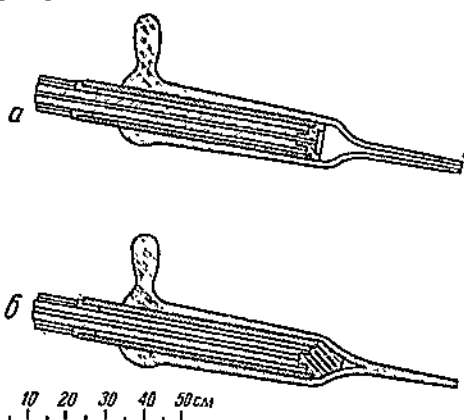


Рис. 78. Схема способа Даниера механической выработки весового стекла:

а — выработка трубок, б — выработка палочек (штабиков).

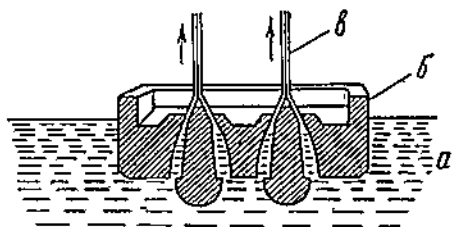


Рис. 79. Выработка стеклянных трубок по способу Королева:

а — расплавленное стекло, б — подочка, а — тянущая трубка.

С первым из них можно бороться или мытьем колб после распаковки, что, конечно, удорожает и усложняет обработку, или запайкой отверстий колб, что возможно лишь при перевозке необрезанных колб. Разрушение же поверхности колб влагой, содержащейся в упаковке (стружках, соломе, плохих сортах бумаги), заставляет считать такой способ упаковки неудовлетворяющим требованиям современного лампового производства. Поэтому современным способом упаковки колб может считаться лишь такой, при котором каждая колба имеет индивидуальную жесткую упаковку (коробка, гильза, ячейка в коробке), или же когда небольшое количество колб помещается в жесткую, плотно закрывающуюся тару.

При выдувании колб вручную цилиндрическая часть (горло) колбы оканчивается напывом в том месте, где колба была отколота от трубки (рис. 77). Этот напыв (набель) должен быть удален перед тем, как колба поступит на следующие операции обработки. Удаление напыва (обрезка колбы) может производиться или на самом стекольном заводе, изготовляющем колбы, или уже после перевозки — на электровакуумном заводе.

При применении наиболее примитивного способа обрезки колбы — откалывания напыва при касании ранта колбы с раскаленным чугунным кольцом, край обреза получается тонким, неровным и острым, и из-за этого при перевозке колб получается значительный бой. Поэтому при таком несовершенном способе обрезки предпочитают перевозить колбы необрезанными, что является невыгодным, так как сопряжено с перевозкой со стекольного завода на электровакуумный значительного количества стекла в виде напывов на колбах и, обратно, в виде отходов — напывов, отколотых от колб. Современным способом обрезки колб нужно считать обрезку пламенем с одновременной плавкой ранта колбы. Применение этого способа, осуществляемого на карусельных станках, дает возможность перевозить обрезанные колбы без опасности разбить их при транспортировке. Колбы, изготавливаемые на конвейерных автоматах, не нуждаются в обрезке, так как получаются с машины уже отколотыми, с ровным и толстым рантом.

Колбы, загрязненные во время перевозки (см. выше), а также колбы для особо дорогих и ответственных приборов, должны быть промыты, особенно внутри. Промывку ведут, погружая колбы в горячую (50—60°) воду или вбрызгивая последнюю внутрь колбы. В некоторых случаях колбы промывают слабой соляной HCl или серной кислотой H_2SO_4 , споласкивая их затем горячей и дистиллированной водой для того, чтобы не получалось пятен и разводов после высушивания.

Часто колбы подвергаются штенгелевке, т. е. к колбе припаяется тонкая трубка — штенгель, служащая или для откачки воздуха из лампы, или для пропускания и запайки вывода. Штенгелевка производится или в центре купола колбы, или сбоку. Современный способ штенгелевки колб заключается в обработке колб на многошпиндельных станках, где в надлежащем месте колбы сначала прокалывается острым пламенем газовой горелки отверстие, а затем

в это отверстие впаивается тонкая стеклянная трубка — штенгель (рис. 80).

Последней операцией с колбой перед пуском ее на запайку лампы является операция клеймения. Цель этой операции — нанесение на наружную поверхность колбы клейма, содержащего наименование типа изделия, фабричной марки, значений основных параметров и пр.

Ниже описывается горячий способ клеймения колб, являющийся наиболее современным. Этот способ состоит в нанесении клейма на боковую стенку или купол колбы при помощи каучукового штем- пеля (рис. 81), смазанного специальной мастикой, состоящей из борно-

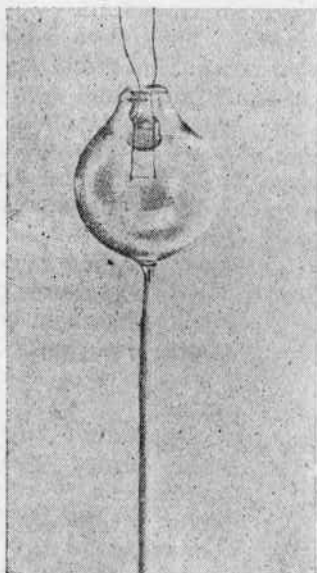


Рис. 80. Штенгелеванная колба осветительной лампы.

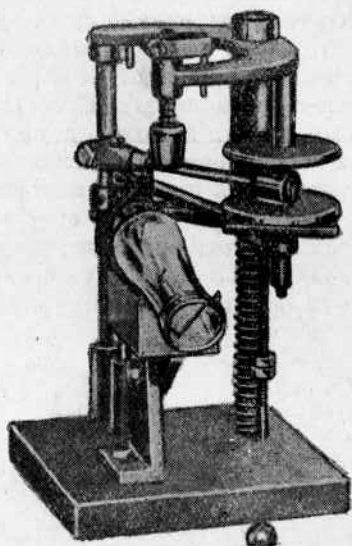


Рис. 81. Станок для клеймения колб.

кислого свинца (получаемого иногда сплавлением 90% окиси свинца PbO , с 10% борной кислоты H_3BO_3) с добавкой нескольких процентов окиси серебра Ag_2O , взятых в виде мелких порошков и растертых на глицерине. Из-за присутствия окиси серебра клеймо сразу после его нанесения имеет темный цвет и легко стирается от прикосновения, при нагревании же клеймо белеет, так как окись серебра переходит в металлическое серебро; при дальнейшем нагревании (около $500^\circ C$) клеймо закрепляется, так как борнокислый свинец спекается со стеклом колбы, а серебро, спекаясь с боратом и стеклом, окрашивает клеймо в желтоватый, золотистый цвет. Операция закрепления клейма производится на станке запайки ламп, где для этого предусматриваются специальные горелки. Иногда клеймение производят составом, содержащим плавиковую кислоту и дающим клеймо благодаря матовому разъеданию поверхности стекла. Такое клеймение называется холодным и применяется редко.

В производстве осветительных ламп приходится встречаться также с матированием колб, которое применяется для получения от лампы рассеянного света. Матирование может производиться с внешней и с внутренней поверхности колбы. В первом случае оно производится с готовой, откачанной лампой, которая помещается на некоторое время в массу, содержащую плавиковую кислоту HF , фтористый аммоний NH_4F , сернокислый барий BaSO_4 и др. Плавиковая кислота в присутствии указанных добавок неравномерно разъедает стекло с получением матовой поверхности. Внешнее матирование неудобно тем, что шероховатая поверхность лампы легко загрязняется и лампа быстро теряет светотдачу; кроме того, внешнее матирование влечет за собой большое поглощение света.

Поэтому более совершенным следует считать внутреннее матирование, которое производится перед запайкой ламп. Для этого внутрь колбы впрыскивается состав для матирования, подобный указанному выше, и колба с внутренней стороны делается матовой, но колба становится при этом очень непрочной, так как разъеденная поверхность покрыта массой острых трещин. Для увеличения прочности внутрь колбы еще раз впрыскивают крепкую плавиковую кислоту, которая сглаживает острые края трещин.

Обработка трубок. После вытяжки трубки режутся на куски длиной в 1 м, калибруются по наружному диаметру и толщине стенок и связываются в пачки, в которых перевозятся и хранятся.

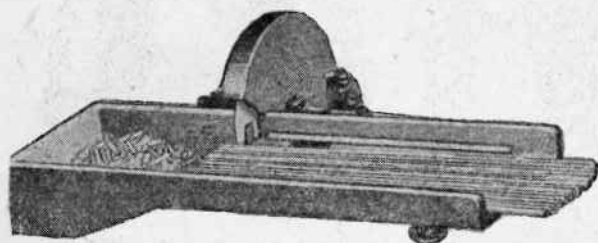


Рис. 82. Станок для резки стеклянных трубок.

Обработка трубок чаще всего начинается с их резки на куски. Резка трубок производится при помощи вращающегося круга из весьма твердого материала, могущего легко царапать стекло (особо

твердый чугун, карборунд, алунд, рис. 82). При резке прижимают трубку в том месте, где хотят ее разрезать, к быстро вращающемуся кругу; при этом на поверхности трубки появляется царапина, и место соприкосновения трубки с кругом начинает сильно разогреваться от трения, в результате чего царапина превращается в сквозную круговую трещину. Однако в случае присутствия в трубке сильных натяжений трещина часто не идет по окружности трубки, а распространяется неправильно, поэтому на резку должны поступать лишь хорошо отожженные трубки.

В большинстве случаев трубки применяются для изготовления стеклянных ножек ламп, поэтому в дальнейшем будет разобран технологический процесс обработки трубок именно для этой цели, так как для других целей трубки применяют значительно реже.

Процесс изготовления стеклянной ножки лампы начинается с операции развертки тарелочки. Эта операция заключается в развертке одного конца трубки в горячем состоянии на специальных станках (рис. 83). Развернутый конец трубки в дальнейшем спаивается с горлом колбы при запайке лампы. В настоящее время существуют автоматы, производящие развертку тарелочек и одновременно резку трубок в горячем состоянии, так что в машину закладываются длинные метровые трубки (дроты) (рис. 84). Для ножек многоэлектродных электронных ламп применяется

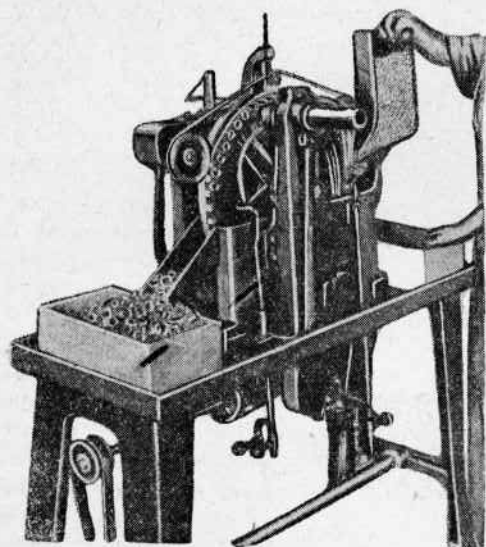


Рис. 83. Станок развертки тарелочек.

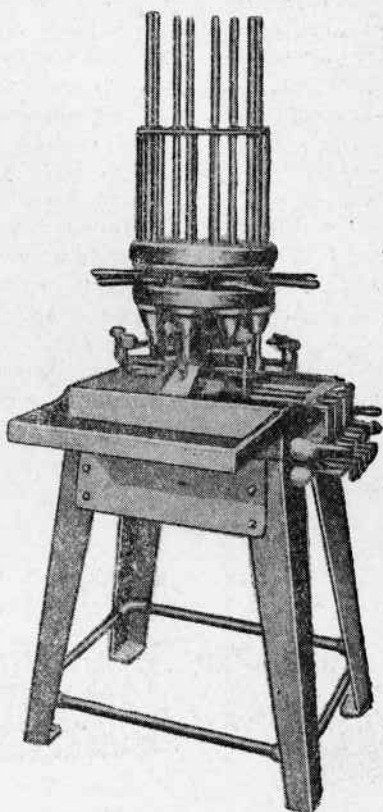


Рис. 84. Комбинированный станок резки трубок и развертки тарелочек.

также, кроме развертки тарелочки, растяжка противоположного конца трубки с превращением сечения трубки из круглого в прямоугольное или овальное с тем, чтобы подготовить место для размещения впаиваемых электродов (рис. 85).

Далее следует операция изготовления (штамповки) ножки. На этой операции трубка с развернутой тарелочкой ставится в гнездо вращающегося шпинделя карусельного станка, внутрь трубки закладываются электроды, которые должны быть впаены в ножку, и трубка последовательно проходит ряд огневых позиций, на которых стекло ее с одного конца размягчается, смачивает электроды, и на одной из позиций формируется гребешок ножки из размягченного стекла при помощи сжатия щипцами. При этом электроды

плотно запаиваются в стекло той частью, которая состоит из платинита (или другого металла, служащего для запаивания в стекло). В настоящее время в большинстве случаев одновременно с этой операцией производится запаивание штенгеля в ножку, при этом штенгельная трубка помещается вместе с электродами внутрь развернутой трубки ножки, конец штенгельной трубки заштамповывается в гребень ножки, а затем в горячем состоянии производится продувание сжатым воздухом, направляемым в свободный конец штенгельной трубки, — отверстия штенгеля, которое образуется там, где стекло более тонко, т. е. непосредственно под гребешком ножки (рис. 86, 87).

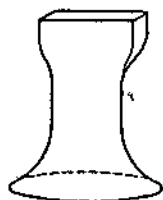


Рис. 85. Растянутая тарелочка.

После этой операции готовые ножки отжигаются, так как процесс штамповки вызывает появление натяжений, главным образом в гребне ножки, являющемся ее наиболее массивной частью. Отжиг производится или в движущихся (конвейерных, карусельных) печах, или в стационарных печах или шкафах. Часто в отжиг идет еще горячая ножка прямо со станка штамповки. Время отжига зависит в основном от типа ножки;

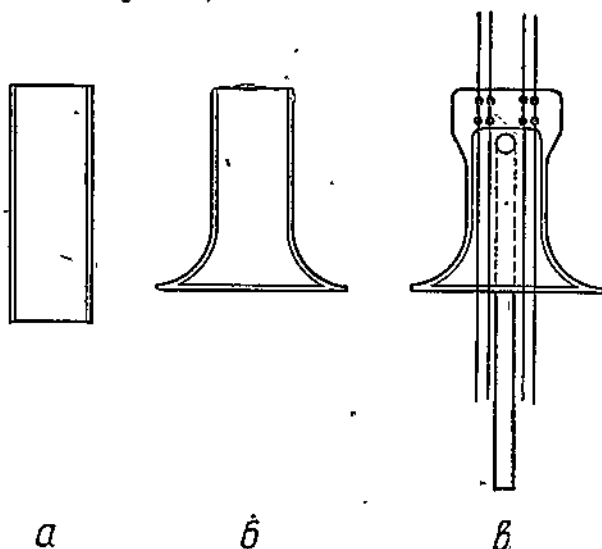


Рис. 86. Последовательность операций изготовления ножки:

а — нарезанная трубка, б — развернутая тарелочка, в — готовая штампованная ножка.

для ножек малого размера, например с двумя электродами, достаточно от 20 до 30 мин., для многоэлектродных ножек — от 2 до 4 час., для массивных ножек из тугоплавких стекол — 10 час. и более. После отжига ножки должны быть проверены на отсутствие натяжений, так как присутствие таковых в месте развертки тарелочки мо-

жет повести к трещинам при запайке лампы; при натяжениях же в гребешке часты случаи появления трещин в период откачки и тренировки лампы. Поэтому на дальнейшие операции пускают лишь те ножки, которые не имеют значительных натяжений.

Готовая ножка идет на операции монтажа внутренней арматуры, вместе с которой ножка должна быть далее запаяна в колбу лампы. Запайка ламп производится на карусельных станках, где ножка ставится в гнездо шпинделя и накрывается колбой, которая вращается с той же скоростью, что и ножка. Место колбы, где помещается тарелочка ножки, разогревается горелками, причем стекло колбы в этом месте размягчается, сплавляется с ножкой, а оставшаяся часть стекла колбы спадает вниз под действием собственной тяжести или снимается ножом. После запайки (заварки) лампы или медленно охлаждаются в гнездах с подогревом горелками, или идут еще в горячем состоянии на операцию откачки. На откачке необходимо произвести удаление газов из стекла лампы, что осуществляется нагреванием откачиваемой лампы в электрической или газовой печи, установленной на откачной машине или стационарном посту, до температуры не ниже 360° , главным образом для удаления поглощенного поверхностью стекла водяного пара.

Последней стекольной операцией при изготовлении лампы является отпайка штенгеля, которая может производиться как вручную, так и механически. Для быстрого осуществления хорошей отпайки диаметр штенгеля не должен быть слишком велик; обычно пользуются штенгелями диаметром от 2 до 3 мм, увеличивая диаметр лишь в случае мощных приборов.

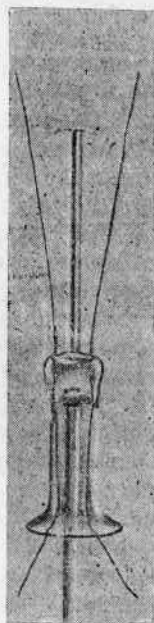


Рис. 87. Ножка осветительной лампы.

ДЕФЕКТЫ И КОНТРОЛЬ СТЕКЛА.

Стекло является одним из самых ответственных материалов в электровакуумной технике, поэтому здесь должно быть обращено особое внимание на могущие встретиться дефекты и на методы их обнаружения, т. е. методы контроля качества стекла.

Дефекты стеклянных изделий. Во-первых, часто встречаются дефекты в смысле отклонения размеров от нормальных пределов, а также в виде трещин и других видов механических повреждений. Эти дефекты не являются характерными для стекла, поэтому здесь они особо рассматриваться не будут.

Целый ряд дефектов стекла являются дефектами его однородности. К а м н я м и в стекле называются твердые инородные тела. Камни могут получиться, во-первых, от неполного растворения частиц шихты, которые попадут в готовое стекло нерастворившимися, во-вторых, в качестве камней могут быть куски горшка и свода печи, попавшие во время варки в стекло и не растворившиеся в нем,

наконец, камни в стекле могут быть в результате расстекловывания, когда появляются отдельные кристаллы выделяющихся соединений. Камни являются крупным дефектом стекла, так как, во-первых, дают утолщение в стенке изделия (колбы), а во-вторых, являясь чужеродными веществами, имеют коэффициент теплового расширения, отличный от стекла, отчего около камней обычно образуются напряжения, и стекло нередко дает трещины в этих местах.

Пузыри являются также дефектом однородности стекла и представляют собой газообразные включения в стекле. Пузыри получают-ся в результате плохого осветления стекла и могут быть большими или малыми. Многочисленные мелкие пузырьки называются мошкой. Пузыри портят внешний вид изделия; крупные пузыри ослабляют стенку колбы и могут вызвать просос в этом месте во время нагревания лампы под откачкой, а также электрический пробой при приложении высокого напряжения. При вытягивании трубок пузыри в стекле вытягиваются в капилляры, которые часто, присутствуя в трубках, причиняют те же неприятности, что и пузыри в колбах.

Иногда в стекле остается часть пены от процесса варки; эта пена попадает на стеклянное изделие, и на этом месте поверхность изделия оказывается шероховатой и пористой.

С в и л ю называется дефект однородности стекла, заключающийся в том, что соседние части стеклянного изделия имеют разный состав. Внешне это проявляется в искажении изображения предмета, рассматриваемого через такое стекло, получающемся из-за различия коэффициентов преломления стекла разного состава. Этот дефект получается в результате недостаточного перемешивания стекла во время варки. Перемешивание вязких, тугоплавких стекол производить затруднительно, и они обычно получают всегда с некоторым количеством свилей. По этой причине небольшая свиль в тугоплавких (жестких) сортах стекла не является поводом для забракования стекла, но значительная свиль в изделиях из мягкого сорта стекла указывает на неправильный проведенный процесс варки стекла и на некоторую неоднородность его состава, чего в данном случае не должно быть.

Крупным дефектом стекла является проявление р а с с т е к л о в ы в а н и я. Это явление бывает при ненадлежащем составе стекла и проявляется в появлении шероховатости и помутнении стекла. Расстекловывание понижает прочность стекла и делает его непрозрачным; когда расстекловывание заходит далеко, стекло делается пористым и газопроницаемым. Расстекловывание очень часто смешивают с другим явлением разрушения поверхности стекла — в ы в е т р и в а н и е м. Выветривание получается в результате действия влаги на стекло и сильно проявляется или при малой химической стойкости стекла, или при небрежном хранении его в присутствии влаги. Выветривание, так же как расстекловывание, имеет последствием шероховатость поверхности и помутнение стекла.

Из дефектов, видимых простым глазом, нужно упомянуть еще дефекты о к р а с к и стекла, которые заключаются или в недостаточной отбелке стекла, причем получается желтоватая или зелено-

ватая окраска, или в так называемой перекраске, т. е. в добавлении большего, чем нужно, количества окиси марганца, отчего стекло получает розоватую или фиолетовую окраску. Далее следуют дефекты, которые нельзя обнаружить внешним осмотром стекла простым глазом. Из них наиболее существенным является несоответствие коэффициента теплового расширения стекла заданному нормальному его значению для данного сорта стекла. Этот дефект может иметь причиной или неправильное составление шихты, или переваривание стекла. В последнем случае коэффициент теплового расширения оказывается всегда ниже нормального по причинам, указанным уже выше.

Крупным дефектом, могущим причинять большие неприятности в производстве, является наличие в стекле сильных неравномерных натяжений, вызывающих при дальнейшей обработке стекла его растрескивание и не поддающихся обнаружению простым глазом.

Методы контроля стеклянных изделий. Для обнаружения дефектов стекла и определения пригодности стекла данной партии для применения в производстве используются разнообразные методы контроля.

Простейшими являются — наружный осмотр стекла для обнаружения дефектов, видимых простым глазом, а также измерение основных размеров стеклянных изделий. Контроль по размерам очень часто совмещается с сортировкой по размерам, так называемой калибровкой, которая производится как вручную, так и механически на специальных автоматических станках.

Из специальных методов контроля необходимо отметить метод контроля химической стойкости стекла. Наиболее простым и удобным способом здесь является обработка водой порошка испытуемого стекла и определение перешедшей при этом в раствор щелочи, количество которой будет тем больше, чем меньше химическая стойкость стекла.

Одним из наиболее важных методов контроля стекла в электровакуумном производстве является контроль коэффициента теплового расширения. Практически приходится делать это определение для каждой партии стекла, поступающей в производство.

Наиболее распространенным методом определения коэффициента теплового расширения является метод, при котором коэффициент теплового расширения стекла получается из сравнения теплового расширения сосуда из данного стекла и ртути, заполняющей этот сосуд. Для осуществления этого из испытуемого стекла готовится сосуд специальной формы (рис. 88), называемый ампулкой; этот сосуд взвешивается на точных аналитических весах, заполняется ртутью при комнатной температуре (t_1) и опять взвешивается. Определяется вес ртути, заполняющей ампулку, при комнатной температуре. Затем ампулка со ртутью нагревается до более высокой температуры, обычно до температуры, близкой к 100°C (t_2); при этом ртуть рас-



Рис. 88. Ампулка для определения коэффициента теплового расширения стекла.

ширится больше, чем стекло ампулки, и часть ртути не может более поместиться в ампулке и выливается из нее. Количество вылившейся ртути определяется путем взвешивания ампулки после нагревания. Определив таким образом количество ртути P_1 , заполняющее ампулку при температуре t_1 , и количество ртути P_2 , заполняющее ампулку при температуре t_2 , и зная коэффициент теплового расширения ртути, β_{Hg} можно легко вычислить из этих данных коэффициент теплового расширения стекла, из которого изготовлена ампулка, например по формуле:

$$\beta = \frac{P_2[1 + \beta_{\text{Hg}}(t_2 - t_1)] - P_1}{P_1(t_2 - t_1)}.$$

Полученная таким образом величина является объемным коэффициентом теплового расширения данного стекла в пределах температур от 25 до 100°.

Этот способ неудобен, так как связан со значительной вредностью (при обращении с ртутью во время нагревания), поэтому в промышленности в настоящее время его стараются заменить другим.

Одним из довольно простых способов, применяющихся в последнее время, является определение коэффициента теплового расширения стекла по степени изгибания стержня, состоящего из двух спаянных вдоль нитей. Одна из нитей изготовлена из стекла с известным коэффициентом теплового расширения, а другая из испытуемого стекла. При охлаждении такого стержня он будет изгибаться в сторону нити с большим коэффициентом теплового расширения, и по величине этого изгиба можно найти разницу в коэффициентах теплового расширения нитей, а следовательно, и искомый коэффициент теплового расширения испытуемого стекла.

Другим методом определения коэффициента теплового расширения является получение его величины из кривой расширения, снимаемой при помощи дифференциального dilatометра. Этот прибор, схема которого показана на рис. 89, состоит из цилиндрической печи, в которой находятся три горизонтально расположенные стержня, закрепленные с одного конца и изготовленные соответственно из кварцевого стекла, константана (или другого материала с постоянным коэффициентом теплового расширения в области температур, в которой предполагается вести измерения) и из испытуемого стекла. Другие концы стержней могут свободно перемещаться при расширении их и при этом при помощи соответствующих соединений отклоняют подвижное зеркальце прибора так, что при расширении константанового стержня зайчик от этого зеркальца будет отклоняться по горизонтальной линии, а расширение стержня из испытуемого стекла будет давать зайчику вертикальное отклонение. При расширении обоих этих стержней вместе (расширением третьего стержня можно пренебречь ввиду крайне малого коэффициента теплового расширения кварцевого стекла) зайчик будет при повышении температуры в печи, где находятся стержни, двигаться по кривой, абсциссы точек которой будут пропорциональны расширению константанового стержня, следовательно, пропорциональны также температуре (ввиду постоян-

ства коэффициента теплового расширения константана), а ординаты — пропорциональны тепловому расширению испытываемого стеклянного стержня. Кривая расширения, снятая на таком приборе, имеет для стекла вид, изображенный на рис. 90. Отградуировав этот прибор по образцу материала с известным коэффициентом теплового расширения, можно далее вычислять коэффициент теплового расширения стекла из

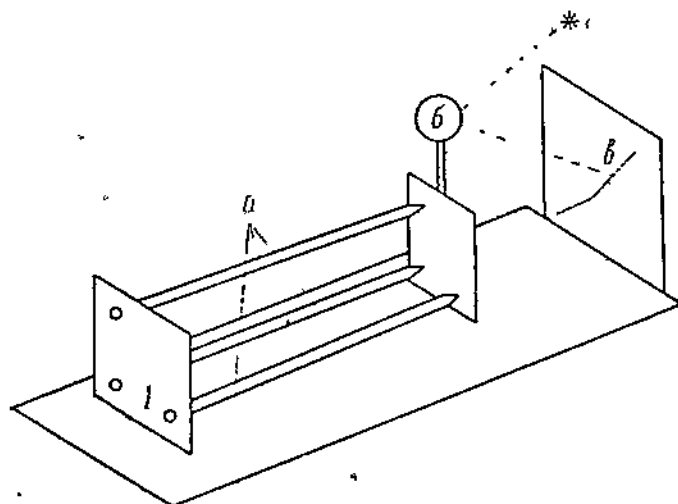


Рис. 89. Схема дифференциального dilatометра:

а — стержень, б — зеркальце, в — экран, г — лампа.

кривых расширения, полученных на этом приборе для образцов его.

Из кривой расширения легко получить коэффициент теплового расширения для любой области температур, а также температуру закали (точку превращения) по месту начала загиба кривой расширения вверх и температуру начала заметного размягчения по месту начала загиба кривой вниз.

Определение присутствия натяжений в стекле производится при помощи прибора, называемого полярископом. Принцип этого определения основан на свойстве стекла, имеющего натяжения, вращать плоскость поляризации светового луча. Полярископ (рис. 91) состоит из поляризатора, представляющего собой обычно зеркало из черного стекла, на которое луч света падает под определенным углом, и анализатора, представляющего собой чаще всего призму

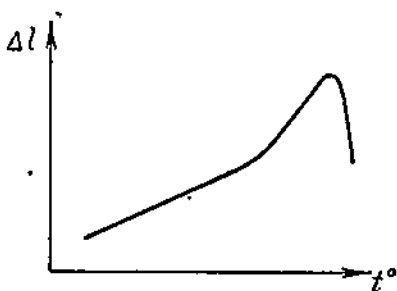


Рис. 90. Кривая расширения стекла, полученная на dilatометре.

Николя. Рассматриваемый стеклянный предмет ставят между поляризатором и анализатором на пути пучка поляризованного света. Если повернуть анализатор в определенное положение и поставить перед ним слюдяную пластинку, то стекло, не имеющее натяжений, будет окрашено в розовый цвет, а в местах, где имеются натяжения, окраска будет различна в зависимости от направления и силы натяжения.

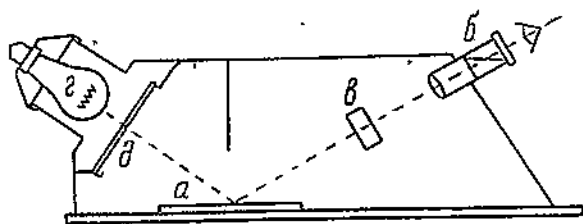


Рис. 91. Схема поляризископа:

а—вертально-поляризатор, б—анализатор, в—исследуемый предмет, г—лампа, д—матовое стекло.

Химический анализ стекла производится очень редко; к нему следует прибегать лишь для определения причины неполадок, если физические свойства стекла оказываются ненормальными, так как он весьма дорог и длителен (требует нескольких дней).

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СОРТА СТЕКЛА В ЭЛЕКТРОВАКУУМНОЙ ТЕХНИКЕ

Электроракуумное производство предъявляет к стеклу целый ряд требований, несущественных в других отраслях техники. Естественно, что для удовлетворения этих требований потребовалось выработать специальные сорта стекла, которые и применяются в настоящее время в электроракуумной технике.

Одним из наиболее важных свойств стекла, определяющим его применение в электроракуумной технике, является коэффициент теплового расширения, который должен быть по возможности одинаков для стекла и для металла, впаиваемого в это стекло. Поэтому сорта стекла, применяемые в электроракуумном производстве, могут быть классифицированы на группы по их коэффициенту теплового расширения. Однако обычно пользуются общепринятой классификацией сортов стекла по их составу, в рамки которой хорошо укладываются группы стекол с одинаковым коэффициентом теплового расширения.

Известково-щелочные стекла. Эта группа сортов стекла является по своему составу близкой к наиболее давно известным и обычно применяемым в технике известково-натровым стеклам. Однако специальные требования, предъявляемые электроракуумной техникой, главным образом в отношении устойчивости по отношению к расстекловыванию при достаточно высокой химической стойкости и определенном значении коэффициента теплового

расширения, заставляют несколько усложнить состав такого стекла введением, кроме кремнезема, извести и окиси натрия, еще дополнительных составных частей, в качестве которых наиболее часто берутся окись калия и небольшие количества глинозема и борного ангидрида. Таков, например, состав давно известного и широко применяемого у нас стекла № 23 (в-д «Дружная горка»). Этот сорт стекла, применявшийся ранее для химической посуды, нашел широкое применение в электровакуумной технике для приготовления колб и ножек генераторных ламп, рентгеновских трубок и других приборов серийного производства, а также трубопроводов, кранов и другой арматуры вакуумных систем для откачки ламп. Этот сорт стекла не употребляется для приготовления ламп в массовом производстве из-за излишней жесткости (температура размягчения 570°), которая затрудняет обработку на станках. В это стекло платинит впаивается с большим трудом из-за сильного окисления, происходящего при разогревании детали для размягчения стекла; поэтому в изделиях из стекла № 23 в качестве металла для фланя берется обычно платина. Стекло № 23 является довольно «длинным» сортом стекла, поэтому оно охотно применяется для всякого рода ручных стеклодувных работ.

Магнезиальные и баритовые стекла. Жесткость и склонность к растрескиванию известково-натровых стекол могут быть несколько снижены при замене в них окиси кальция окислами магния или бария. При этом появляется также возможность увеличить содержание щелочных окислов в стекле при сохранении коэффициента теплового расширения стекла, в нужных пределах, что и позволяет снизить жесткость стекла. Для сохранения при этом достаточной химической стойкости часто вводится добавка окиси алюминия в небольшом количестве. Такие стекла являются достаточно мягкими, чтобы с успехом применяться для приготовления частей (главным образом колб) ламп в массовом производстве, где огневая обработка должна проходить с большой скоростью, и в то же время являются дешевыми как по стоимости составных частей, так и по простоте варки и удобству выработки. Температура размягчения этих стекол лежит около 520°C , благодаря чему возможно хорошее обезгаживание колбы при соответствующем нагревании во время откачки.

Магнезиальные стекла являются более «короткими» и применяются главным образом для приготовления колб, в то время как более «длинные» баритовые стекла идут как на выработку колб, так и весового стекла.

Коэффициент теплового расширения магнезиальных и баритовых стекол, применяемых в электровакуумном производстве, уравнивается с коэффициентом для платины, хотя в настоящее время нет необходимости пользоваться платиновыми впаивками в приборах, изготавливаемых из этих стекол, так как в них можно с успехом впаивать платинит.

Для варки магнезиальных стекол обычно применяется доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), отчего и сами эти стекла часто называются доломитовыми.

Доломитовые и баритовые стекла являются благодаря своей дешевизне и удобству применения в настоящее время наиболее распространенными сортами стекла, применяемыми в массовом производстве электровакуумных приборов.

Свинцовые стекла. Значительное содержание окиси свинца PbO в стекле придает ему больший коэффициент преломления; стекло получает при этом больший блеск; стекла с большим содержанием окиси свинца получили название хрусталей, с небольшим — полухрусталей. Свинцовые стекла обладают целым рядом свойств, делающих их применение чрезвычайно выгодным в электровакуумном производстве. К таким свойствам относятся большая мягкость, возможность легкого отжига, достаточная химическая стойкость и повышенное удельное электрическое сопротивление. Благодаря этим свойствам, главным образом мягкости, легкой и постепенной размягчаемости и сохранению пластичности в довольно большом интервале температур, по наличию которых свинцовые стекла можно отнести к разряду «длинных» стекол, а также наличию хороших изоляционных свойств, стекла этого типа давно применяются в электровакуумной технике и до сих пор сохраняли здесь свое значение, несмотря на ряд отрицательных моментов, связанных с их применением.

В настоящее время свинцовые стекла с большим содержанием окиси свинца (от 15 до 30%) применяются главным образом для изготовления деталей ламп сложного профиля, особенно ножек, в которые впаивается много электродов (многоэлектродные электронные лампы, малогабаритные лампы, например типа «жолудь», цельнометаллические лампы со стеклянным дном и пр.).

В этих случаях как раз требуется большая мягкость и пластичность стекла, особенно потому, что указанные типы ламп являются предметами массового производства.

Стекла с меньшим содержанием окиси свинца (от 5 до 10%) имеют соответственно менее выраженные характерные особенности свинцовых стекол и применяются как для изготовления весового стекла (трубок и штабиков), так и для выдувания колб, в то время как упомянутые выше многосвинцовые стекла идут исключительно для вытяжки трубок, которые поступают в дальнейшую обработку. Большое содержание окиси свинца в стекле облегчает вытяжку трубок («длинные» стекла, как правило, лучше тянутся, чем «короткие»).

Большое значение имеет также улучшение изоляционных свойств стекла при наличии в нем окиси свинца, поэтому стекла с содержанием окиси свинца иногда применяются для изготовления генераторных ламп и других приборов, где стараются уменьшить возможность электролиза в стекле. С этой же целью добавляют окись свинца в стекла совершенно другого типа, например в некоторые боросиликатные (понакс), однако такое стекло по своим свойствам будет далеко от типичных свинцовых стекол, которые состоят лишь из кремнезема, щелочей и окиси свинца.

Помимо положительных свойств свинцовые стекла имеют и некоторые недостатки, из которых необходимо отметить дороговизну, так как окись свинца является ценной составной частью; особенно

это относится к многосвинцовым стеклам, где вопрос усугубляется повышенным удельным весом таких стекол, что еще увеличивает стоимость материала на изделие. Кроме того, при варке и обработке свинцового стекла необходимо учитывать возможность восстановления окиси свинца до металлического свинца в восстановительной атмосфере, например по реакции:



Получающийся в крайне мелко раздробленном состоянии (металлический туман) свинец окрашивает стекло в темный цвет и делает его непрозрачным («копчение» стекла), поэтому, чтобы сварить доброкачественное свинцовое стекло и сохранить его таким во все время дальнейшей обработки, нужно проводить эту обработку в достаточно окислительной среде (окислительное пламя, богатое воздухом, вдувание кислорода в горелки и пр.).

Свинцовые стекла обычного типа имеют низкую температуру размягчения (порядка 500°C) и коэффициент теплового расширения, близкий к таковому для платины (около $90 \cdot 10^{-7}$). В качестве металлических вводов здесь обычно применяют платинит и иногда высокохромистую сталь.

Боросиликатные стекла. Как видно из наименования, группу боросиликатных стекол составляют такие стекла, в состав которых входят в значительных количествах кремнезем и борный ангидрид B_2O_3 , содержание которых в сумме составляет от 85 до 90%. Характерными свойствами стекол этого типа являются: низкий коэффициент теплового расширения и связанная с ним высокая термическая стойкость, высокая температура размягчения и отжига и в большинстве случаев высокие изоляционные свойства. По коэффициенту теплового расширения такие стекла подходят к молибдену ($49 \cdot 10^{-7}$) или к вольфраму ($44 \cdot 10^{-7}$), а иногда имеют еще меньший коэффициент теплового расширения (например стекло «пирекс»); в этом случае боросиликатные стекла должны сплаваться со стеклами, в которые можно впаивать металлы.

Варка стекол этого типа из-за большой вязкости их затруднительна, и стекло часто получается со свиллями.

Боросиликатные стекла как в виде колб, так и плоского стекла получили широкое применение в электровакуумной технике для изготовления дорогих приборов серийного производства генераторных ламп средней и большой мощности, ионных выпрямителей, телевизионных приборов, а также осветительных ламп большой мощности. В качестве металлических впаев в эти стекла применяются молибден, вольфрам, а также полые впаи из меди и феррико.

Температура размягчения большинства боросиликатных стекол лежит в пределах $600\text{--}700^\circ$, температура отжига — от 550 до 650° .

Применению боросиликатных стекол для указанных выше целей благоприятствует их высокая термическая стойкость (благодаря низкому коэффициенту теплового расширения), которая позволяет изготавливать из этих стекол большие, массивные приборы при малой вероятности брака по растрескиванию стекла, что особенно важно

при изготовлении сложных, дорогих приборов. Кроме того, хорошие электрические свойства позволяют применять такое стекло в мощных приборах без опасности потери им изоляционных свойств. Высокая температура размягчения и отжига и связанное с этим увеличение стоимости горячей обработки, а также сравнительно высокая стоимость самого стекла (главным образом из-за трудности варки), препятствующие применению боросиликатных стекол для изготовления дешевой, массовой продукции, окунаются вполне их преимуществами при изготовлении дорогих, мощных приборов серийного производства.

Из отдельных сортов этого типа стекол следует отметить: ширекс — весьма тугоплавкое боросиликатное стекло с малым коэффициентом теплового расширения; нонекс (вольфрамное) — свинцово-боросиликатное стекло с коэффициентом теплового расширения, близким к таковому для вольфрама, и с весьма высокими электрическими свойствами (высокое удельное сопротивление и малые диэлектрические потери даже при повышении температуры); молибденовое стекло № 46 — алюмо-боросиликат цинка, — хорошо обрабатываемое стекло, в которое впаиваются молибденовые вводы.

Кварцевое стекло. Кварцевым стеклом называется чистый кремнезем в стеклообразном состоянии; таким образом кварцевое стекло является стеклом, имеющим наиболее простой состав.

По своим свойствам кварцевое стекло сильно отличается от большинства прочих стекол. Механические свойства его несколько выше, чем у других сортов стекла, хотя оно также обладает хрупкостью.

Химическая стойкость весьма высока, так как это стекло не содержит соединений, подвергающихся гидролизу или заметно растворимых в воде.

Расстекловывание происходит при длительном нагревании свыше 1000° .

Температура размягчения кварцевого стекла около 1500° — значительно выше, чем у других сортов стекла; расплавление же до текущего состояния происходит лишь около 2000° .

Коэффициент теплового расширения очень низок: $5,8 \cdot 10^{-7}$; соответственно этому кварцевое стекло обладает очень высокой термической стойкостью. Так, изделие из кварцевого стекла можно в накалившем докрасна состоянии опустить в холодную воду без опасности растрескивания. По этой причине вопрос о закалке и отжиге этого стекла не имеет практического значения.

Электрические свойства кварцевого стекла очень высоки — оно является одним из наилучших изоляторов, особенно при высоких температурах, сохраняя хорошие изоляционные свойства вплоть до своей температуры размягчения, т. е. до 1500° С. Диэлектрические потери в кварцевом стекле ничтожно малы.

Это стекло хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи даже довольно малой длины волны (до $0,12 \mu$).

В силу высокой температуры плавления чистого кремнезема кварцевое стекло не может вариться при помощи приемов, применяющихся для варки большинства других сортов стекла. Чтобы распла-

вить кремнезем до состояния текучести, когда можно произвести операцию осветления, нужно нагреть его до 2000°C , чего нельзя достигнуть в обычных стеклоплавильных печах и при применении обычных огнеупорных материалов.

Прозрачное кварцевое стекло получается путем сплавления совершенно чистых кристаллов природного, кристаллического кремнезема — кварца (горный хрусталь) в электрической печи в графитовых или карбундовых трубах. Куски кварца хотя и растрескиваются при нагревании до 870° (точка перехода кварца в другую модификацию кремнезема — тридимит), но все же при сплавлении дают стекло, содержащее сравнительно мало пузырьков. Далее полужидкую расплавленную массу постепенно вытягивают из трубы печи и таким образом получают штабики или трубки из кварцевого стекла, из которых затем уже путем ручной обработки на горелках, питаемых смесью какого-либо высококалорийного горючего (например карбюрированного газа с кислородом), изготавливают детали нужной формы. Ввиду большой трудности обработки изделия из кварцевого стекла часто имеют мелкие пузырьки, капилляры, неровную, волнистую поверхность и не могут быть изготовлены с такой точностью в отношении размеров, как изделия из других, легче обрабатываемых сортов стекла.

Несмотря на простоту состава и доступность исходного сырья, кварцевое стекло и изделия из него являются весьма дорогими из-за трудности плавки и обработки и поэтому не применяются в массовом производстве.

Применение кварцевого стекла в электровакуумной технике связано с использованием нескольких его свойств, отличающих его от других сортов стекла, главным образом высокой температуры размягчения, хороших изоляционных свойств при высоких температурах и прозрачности для ультрафиолетовых лучей.

Из кварцевого стекла изготавливают изоляторы для генераторных ламп, работающих в сильно нагретом состоянии, а также лампы, дающие ультрафиолетовые лучи (ртутно-кварцевые лампы, горное солнце; рис. 92).

Кроме прозрачного кварцевого стекла имеет большое значение материал, известный под названием **п л а в л е н о г о к в а р ц а**, представляющий собой непрозрачную массу сплавленного кварцевого песка, пронизанную многочисленными пузырьками и содержащую также кристаллические зерна нерасплавленного кварцевого песка. Этот продукт получается сплавлением

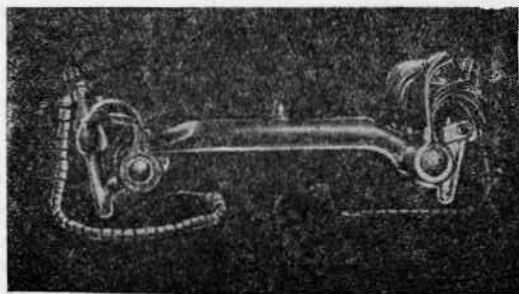


Рис. 92. Кварцевая лампа для получения ультрафиолетовых лучей.

чистого кварцевого песка в электрических печах и применяется для изготовления огнеупорных труб для трубчатых печей, для изолято-

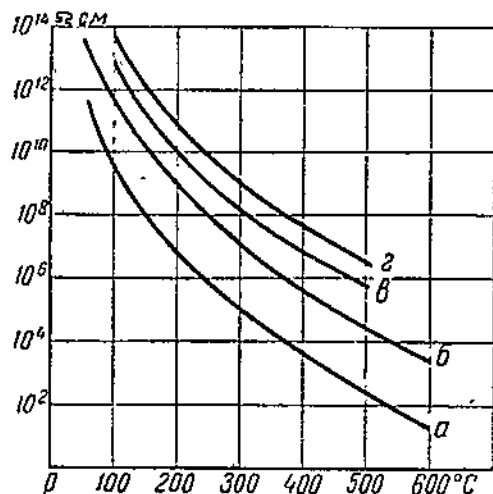


Рис. 93. Удельное электрическое сопротивление стекол при изменении температуры:

а—доломитовое стекло (типа № 70), б—известково-щелочное стекло (типа № 23), в—вольфрамовое стекло (типа попен), г—многоосвинцовое стекло.

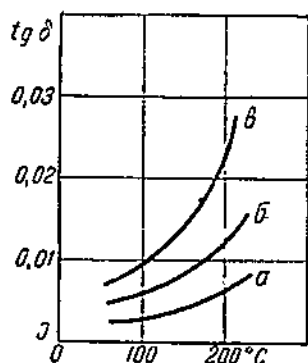


Рис. 94. Угол диэлектрических потерь стекол при изменении температуры:

а—вольфрамовое (типа попен), б—стекло № 23, в—молибденовое стекло № 46.

ров в электрических устройствах, работающих на токах очень высокой частоты (ультракоротковолновые установки), так как пла-

Таблица 12

Наименование сорта стекла	Применение	Химический состав				Весовые проценты					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	PbO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Прочее	
Доломитовое № 71	Колбы	73	0,5	—	5,5	—	3,6	16	—	BaO — 1,4	
То же, американское	»	72	1	—	5,5	—	3,7	17,5	—	Fe ₂ O ₃ — 0,3	
Свинцовое IB	»	71	—	—	6,3	5,3	—	10,7	6,7	—	
То же № 16	Трубки	70	—	—	3,8	10,4	—	11	4,8	—	
То же VIB	»	66	1	—	2,5	14,5	—	9	7	—	
№ 23	Трубки и колбы	68,4	3,9	2,7	8,5	—	—	9,2	7	Mn ₂ O ₄ — 0,3	
Молибденовое № 46	То же	68	3,0	17,5	—	—	—	6,5	—	ZnO — 5,0	
Нонекс (Корнинг)	»	73	0,5	16,5	—	6	—	4	—	—	
Пирекс (Корнинг)	»	81	2,8	12	0,3	—	—	4,1	0,1	Fe ₂ O ₃ — 0,3	
Кварцевое	Трубки	98,8	0,1	—	0,1	—	—	—	—	Fe ₂ O ₃ < 0,02	

ленный кварц обладает весьма малым коэффициентом диэлектрических потерь.

В табл. 12 приводятся составы различных сортов стекол, применяемых в электровакуумной технике, а в табл. 13 приведены значения важнейших свойств некоторых сортов таких стекол. На рис. 93 и 94 даны зависимости электрических свойств этих стекол от температуры.

Таблица 13

Наименование сорта стекла	Температура отжига °C	Температура размягчения °C	Линейный коэффициент теплового расширения $\alpha \cdot 10^7$
Доломитовое № 71	500	520	87—90
Свинцовое № 16	480	510	87—90
То же У1-В	450	500	87—90
№ 23	530	570	84—87
Молибденовое № 46	560	600	47
Нонекс (Корнинг)	521	580	37
Пирекс (Корнинг)	561	620	33
Кварцевое	—	1500	5,8

Глава 2'

МИНЕРАЛЬНЫЕ ИЗОЛЯТОРЫ

В предыдущей главе было рассмотрено стекло, которое хотя представляет собой один из видов минеральных (неорганических) изоляторов, но положение которого в электровакуумной технике, где оно является важнейшим конструктивным материалом оболочек ламп, заставляет выделять его особо. Помимо того, по своим физико-химическим свойствам и строению стекло сильно отличается от остальных минеральных изоляторов, так что, несмотря на сходство в отношении состава, его приходится рассматривать отдельно.

Кроме стекла, в электротехнике, в частности в электровакуумной технике, применяются и другие минеральные изоляторы, частично похожие на стекло в отношении состава, но резко различающиеся от него по своему строению. В огромном большинстве случаев эти материалы имеют ясно выраженное кристаллическое строение.

Благодаря огнеупорности и сохранению изоляционных свойств при высоких температурах некоторые из таких материалов нашли применение в электровакуумной технике, главным образом для внутриламповых изоляторов.

Различают собственно минеральные изоляторы, т. е. материалы, представляющие собой естественные минералы, которым придается лишь определенная форма перед применением их в лампах, и искус-

собственные минеральные изоляторы, которыми в большинстве случаев являются так называемые керамические массы.

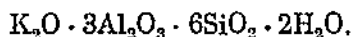
Из собственных минеральных изоляторов в электровакуумной технике имеет большое значение только слюда, почему мы и остановимся здесь лишь на этом материале.

СЛЮДА

Слюда представляет собой естественный минерал, встречающийся в природе в виде пластов, раскалывающихся на тонкие пластинки.

Имеется много различных сортов слюды, различающихся между собой по цвету, механической прочности и другим свойствам, а также по химическому составу. Лучшим сортом слюды для электротехники, почти единственно применяемым в электровакуумной технике, является мусковит.

Мусковит представляет собой сорт слюды, отличающийся прозрачностью, бесцветный в тонких пластинках и слегка розоватый в более толстых. Он имеет хорошие механические и электрические свойства. В СССР хороший мусковит встречается в Восточной Сибири и в Карелии. По своему составу мусковит представляет алюмосиликат калия формулы:



Слюда представляет собой кристаллическое вещество; кристаллы слюды могут раскалываться на пластинки в определенном направлении и каждая такая пластинка является также кристаллом.

При нагревании до 600° доброкачественная слюда почти не меняет своих свойств, лишь несколько увеличивает электропроводность. Выше 600° слюда начинает разрушаться, делается непрозрачной, хрупкой, теряет эластичность и ее изоляционные свойства ухудшаются. Добытые куски слюды расщепляют на тонкие пластины, отбирают из них прозрачные куски без посторонних включений и повреждений; из такой слюды могут штамповаться изделия (изоляторы).

В электровакуумной технике слюда применяется исключительно как внутриламповый изолятор. Здесь используются способность слюды выдерживать некоторый нагрев без ущерба для ее свойств, эластичность и хорошие механические свойства, позволяющие применять слюду в качестве крепежного материала для арматуры лампы, и, наконец, прекрасные изоляционные свойства слюды в отношении поверхностного и внутреннего (объемного) сопротивлений.

Как уже было указано, в электровакуумной технике применяют лишь лучшие сорта мусковита, так как применение других сортов вызывает трудности в отношении обезгаживания и не обеспечивает достаточной механической прочности и электрического сопротивления изолятора. В основном слюда применяется здесь в виде пластин круглой или крестообразной формы с отверстиями, в которые вставляются электроды арматуры. Такие пластины, будучи плотно вставленными внутрь колбы, обеспечивают жесткое крепление и правильную центровку арматуры лампы и хорошую электрическую изоляцию

между ее электродами (рис. 95). При штамповке слюдяных деталей следует избегать попадания на них масла или другой смазки, так как такая может попасть между слоями слюды, откуда удаление ее весьма затруднительно.

Слюда является гигроскопичным материалом, поэтому перед монтажом в лампу ее предпочтительно просушивать.

Иногда для обеспечения меньшей проводимости между электродами по поверхности слюды, особенно в случае возможности напыления на нее металла, слюдяной изолятор покрывают сверху тонким слоем какого-либо хорошо изолирующего вещества, например окиси магния.

В некоторых случаях слюда применяется также как материал для изолирующих прокладок при креплении металлических скобками электродов лампы, а также в качестве тепловых экранов (осветительные лампы). Слюда высших сортов, применяемая в электровакуумном производстве, особенно в виде крупных кусков, является дорогим материалом, поэтому слюдяные изоляторы стараются применять возможно малого размера (рис. 96).

Как уже было сказано, слюда является стойкой лишь до температуры 600° , поэтому слюдяные изоляторы можно приме-

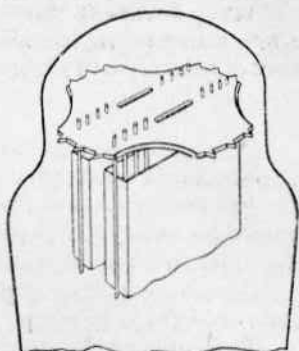


Рис. 95. Крепление электродов и центровка арматуры лампы в колбе при помощи слюдяного изолятора

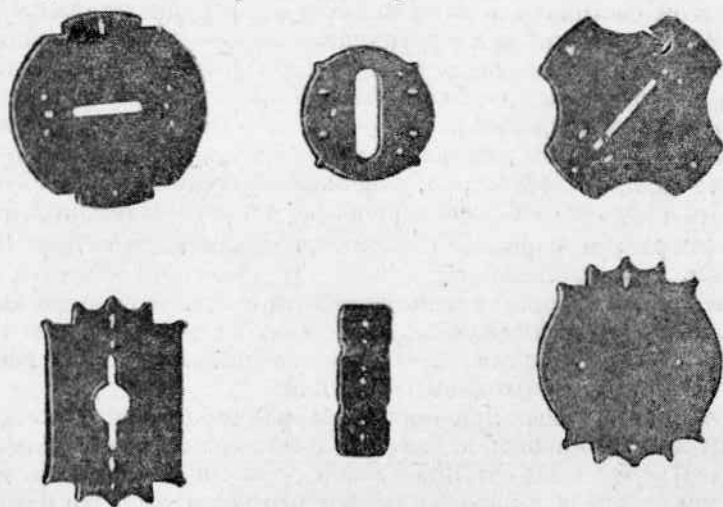


Рис. 96. Различные типы слюдяных изоляторов.

нять лишь в тех случаях, когда температура во время работы лампы или во время ее изготовления не будет превышать указанной.

В электротехнике часто применяется материал, называемый миканитом, представляющий собой пластинки слюды, склеенные какой-либо смолой. Миканит не применяется в электровакуумной технике, так как не выдерживает нагревания выше $200-300^{\circ}$ и обладает плохими вакуумными свойствами.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ

Керамической массой называется материал, полученный формовой из смеси порошкообразного, более или менее огнеупорного материала со связующим веществом, с последующим обжигом для придания ей достаточной механической прочности и твердости.

Наиболее распространенной в электротехнике керамической массой является фарфор.

Фарфор изготавливается из смеси порошков каолина (белой глины) $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кварца SiO_2 и полевого шпата KAlSi_3O_8 . Эти материалы смешиваются в виде порошков, замешиваются с водой в тесто, из которого формируется соответствующее изделие путем прессовки, отливки, выдавливания или каким-либо другим способом. После этого изделие высушивается и обжигается при температуре $1400-1500^{\circ}$. В результате получается изделие с кристаллическим строением, имеющее несколько шероховатую поверхность. Если хотят получить гладкую, блестящую поверхность, то фарфоровое изделие глазуруют, т. е. покрывают с поверхности тонким слоем такого состава, который бы при нагревании сплавился в стекло, и подвергают еще раз обжигу. При этом на поверхности изделия образуется пленка стекла (глазурь) совершенно гладкая и однородная, как и всякая стеклянная поверхность. Однако для применения в нагретом состоянии глазурованный фарфор представляет неудобства, так как глазурь менее тугоплавка, чем сама фарфоровая масса, и ведет себя, как стекло, т. е. очень сильно понижает свое электрическое сопротивление с повышением температуры.

Фарфор имеет удельный вес около 2,5; температуру начала размягчения $1400-1500^{\circ}$; плавится при 1700° ; имеет теплопроводность того же порядка, что и стекло; линейный коэффициент теплового расширения от 30 до $40 \cdot 10^{-7}$; электрическое сопротивление при нормальной температуре порядка $10^{15} \text{ } \Omega \text{ см}$, которое падает при 1000° до $10^3 \text{ } \Omega \text{ см}$.

В электровакуумной технике фарфор применяется как для внешних, так и для внутренних частей ламп. Так, из фарфора делают иногда цоколи ламп, применяя здесь глазурованный фарфор, поскольку цоколь работает в холодном состоянии.

Внутри вакуумных приборов фарфор применяется редко, главным образом для различных вспомогательных целей (крепления катодов и т. п.). Прежде было распространено применение фарфора для изоляции нити накала в катодах косвенного подогрева. Но в настоящее время для этой цели фарфор вытесняется глиноземными массами (см. ниже) из-за низкого сопротивления при рабочих температурах катода (около 1000°).

Для применения внутри ламп берутся, главным образом, неглазурованные фарфоровые трубки с одним или двумя каналами.

Как уже было указано, фарфор не является совершенным изолятором при высоких температурах, поэтому теперь его заменяют в электровакуумном производстве другими керамическими массами, магнезиальными и в особенности глиноземными.

Магнезиальные массы в основе своей состоят из талька $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с добавкой других минералов. После соответствующей термической обработки из такой массы можно получить материал, который несколько лучше фарфора как изолятор при высоких температурах. Из такой массы прессуют изоляторы для крупных ламп, где их применяют вместо слюдяных пластин.

Наиболее важными в электровакуумной технике в настоящее время являются глиноземные керамические массы, основу которых составляет глинозем — окись алюминия Al_2O_3 .

Глинозем представляет собой вещество белого цвета, кристаллического строения, удельного веса от 3,2 до 3,9 (в зависимости от зернистости и кристаллической структуры), с температурой плавления 2050° , имеющее высокую твердость, теплопроводность выше, чем у стекла и фарфора и удельное электрическое сопротивление при 1000° около $10^6 \text{ } \Omega \text{ см.}$

Обычный глинозем представляет собой порошок, полученный осаждением из водного раствора, очень мелкозернистый и содержит некоторое количество примесей. Так как огнеупорность и электрическое сопротивление сильно понижаются от присутствия примесей, то от них стараются избавиться химической очисткой и прокаливанием материала в атмосфере водорода при высокой температуре (1600°), причем примеси частично испаряются, а сам материал делается более плотным и тяжелым.

Можно также сплавить глинозем в электрической печи и измельчить полученный продукт. Такой материал носит названия искусственного корунда и «алунда» и является еще более тяжелым.

Из порошка чистого глинозема можно изготовить массу с добавкой небольшого количества плавня (тальк или кварц) на воде или на другой жидкости и сформовать изолятор или выдавить трубку.

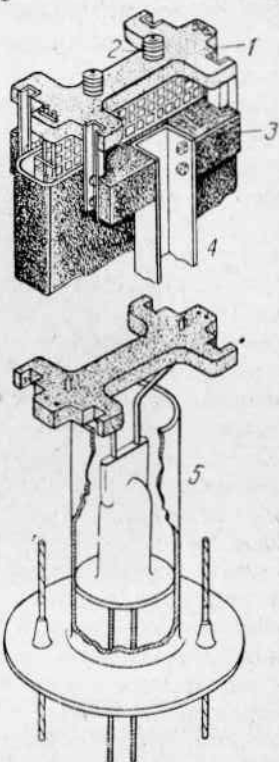


Рис. 97. Крепления арматуры генераторных ламп при помощи керамических изоляторов:

1—керамический изолятор, 2—пружина натяга катода, 3—графитовый анод, 4—траверза анода (молибден).

После отжига при достаточно высокой температуре ($1500-1700^{\circ}$) изделие получается достаточно прочным. Такие изоляторы и трубки применяются внутри ламп вместо фарфоровых, кварцевых и пр. (рис. 97).

Можно изготовить изделия и из чистого глинозема или «алунда», но тогда обжиг нужно вести при еще более высоких температурах.

В настоящее время распространен способ применения изоляции из чистого глинозема для подогревателей катодов с косвенным нагревом, не в виде трубок, а путем непосредственного нанесения на нить



Рис. 98. Различные типы подогревателей с глиноземной изоляцией.

накала. Для этого предварительно очищенный порошок глинозема или «алунда» размалывается и замешивается на нитролаке, обычно представляющем собой раствор нитроклетчатки в амилацетате или другом подходящем органическом растворителе. Полученная масса наносится опрыскиванием на подогреватели в виде петель или спиралей. После предварительной подсушки покрытые подогреватели обжигаются в атмосфере водорода при температуре $1600-1800^{\circ}$, после чего получают достаточную прочность и могут быть монтированы в лампы (рис. 98).

Иногда массу разводят на водном растворе азотнокислого алюминия, а покрытие производят путем намазывания массы на непрерывно движущуюся нить посредством роликов, движущихся в ванночках с массой. После обжига нить режут на куски, формируют и часто обжигают еще раз.

К достоинствам такого рода изоляции можно отнести плотное покрытие ею проволоки нагревателя, что важно как в отношении защиты материала нагревателя (обычно вольфрам или его сплавы) от разрушения его во время откачки и обезгаживания лампы под действием выделяющихся при этом газов, так и в отношении хорошего теплового контакта изоляции с проволокой нагревателя,

что уменьшает время разогревания (тепловую инерцию) катода, а также обеспечивая лучшую передачу тепла от проволоки, уменьшает рабочую температуру последней. Высокие изоляционные свойства глинозема обеспечивают при применении таких подогревателей в приемно-усилительных лампах уменьшение шумов и увеличение срока службы ламп; так, здесь можно достигнуть сопротивления между подогревателем и катодной трубкой порядка $10^8 \Omega$ при температуре катода 750° .

Трубы, изготовленные из глиноземных масс, применяются для высокотемпературных печей (алундовые трубы) и могут работать длительное время при температурах до 1800° .

Глава 3

ОРГАНИЧЕСКИЕ ИЗОЛЯТОРЫ

Многие изолирующие материалы изготовляются из органических веществ, почему и могут быть названы органическими изоляторами.

Все органические изоляторы являются материалами нестойкими при высоких температурах, большинство из них при температурах до 300° или несколько выше начинает разрушаться при нагревании как на воздухе, так и в вакууме. При этом происходит обугливание, а в некоторых случаях полное сгорание материала.

Естественно, что такие свойства органических изоляторов не позволяют применять их для работы при повышенных температурах, в частности для изготовления внутренних деталей электровакуумных приборов, которые должны быть прогреты в процессе обезгаживания до температуры около 400° . Однако высокие изолирующие свойства некоторых органических изоляторов при невысоких температурах, технологические удобства и во многих случаях дешевизна делают их весьма важными в электротехнике. В электровакуумной технике некоторые из органических изоляторов также играют большую роль, но только для изготовления внешних деталей электровакуумных приборов, не подвергающихся сильному нагреванию.

Кроме того, некоторые материалы, применяемые в электротехнике как изолирующие, имеют значение в электровакуумной технике также и как вспомогательные материалы для других назначений (смолы для цокольных мастик, каучук как материал для вакуумных трубопроводов и т. п.). Поэтому большинство органических изоляторов представляет значительный интерес и для электровакуумной техники.

Рассматриваемые здесь органические изоляторы могут быть разделены на смолы (естественные и искусственные), пластмассы, волокнистые изоляторы и производные каучука (резины).

СМОЛЫ

Различают смолы естественные и искусственные. Естественные добываются из различных растений, искусственные изготовляются синтетически и являются продуктами химической промышленности.

Из естественных смол в электровакуумной технике являются важными шеллак и канифоль.

Шеллак представляет собой смолу, выделяемую тропическими деревьями, обычно применяемую в технике в виде листочков коричневатого цвета. Наиболее известны индийский и японский шеллаки.

Шеллак плавится при температуре 120—140°, при дальнейшем нагревании на воздухе загорается; при продолжительном нагревании температура его плавления повышается. Шеллак нерастворим в воде, хотя несколько гигроскопичен, хорошо растворяется в спирте, давая так называемый шеллачный лак. При обычной температуре шеллак является хорошим изолятором. Шеллак обладает очень хорошей склеивающей способностью, при помощи шеллачного лака хорошо склеиваются изделия из стекла, металла, пластмассы и пр., — но он хрупок. В электровакуумной технике шеллачный лак используется в чистом виде для склеивания стеклянных частей с металлическими (цоколевка) или входит как составная часть в цоколевочные мастики. Шеллак является довольно дорогим импортным материалом, поэтому стараются, где возможно, заменять его другими смолами.

Канифоль (гарнус) представляет собой вещество, получаемое из смолы хвойных деревьев (главным образом сосны), в виде кусков от светложелтого до темнокоричневого цвета. Канифоль плавится при 100—120°; размягчается уже при более низких температурах от 50°; она нерастворима в воде, хорошо растворима в спирте. Склеивающая способность канифоли меньше, чем у шеллака; канифоль также обладает хрупкостью.

Канифоль в вакуумной технике применяется также как составная часть цоколевочных мастик (цементов); кроме того, имеет значение применение канифоли в качестве бескислотного флюса при пайке.

В последнее время получили большое распространение в электротехнике искусственные смолы, главным образом типа бакелита, которые применяются частично вместо естественных, а частично для различных других целей. Особенное значение имеет в настоящее время применение бакелитовых смол в качестве основы всякого рода пластмасс. Бакелитовая смола представляет собой продукт химической реакции (конденсации) формальдегида (формалина) CH_2O и фенола (карболовой кислоты) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии щелочного катализатора. Для изготовления бакелита нагревают смесь фенола с формалином с добавкой едкого натра, извести или аммиака; при этом в зависимости от времени нагревания и температуры получается смола в различном состоянии — от жидкого до твердого при обычной температуре. Если химическая реакция конденсации прошла лишь первую стадию, то получается смола, твердая при обычной температуре, но весьма легкоплавкая (температура плавления 60—100°), называемая бакелитом А или резолом. Бакелит А хорошо растворяется в спирте, но не растворяется в воде. При дальнейшем нагревании в присутствии катализатора бакелит А может перейти в следующую стадию — бакелит В или резитол. Бакелит В — твердое вещество, размягчающееся при нагревании выше 100° и набухающее в спирте.

Наконец, при нагревании в присутствии катализатора бакелита В получается окончательный продукт реакции — бакелит С — твердое вещество, не растворимое ни в каком растворителе, не размягчаемое при нагревании и обугливающееся при температурах выше 300°. В готовых изделиях применяется обычно бакелит С как наиболее устойчивый и обладающий наилучшими электрическими свойствами; бакелиты А и В используются в качестве промежуточных продуктов, переводимых далее в процессе технологии в бакелит С.

Бакелит С представляет собой вещество желтоватого или коричневатого цвета; хрупок, очень мало гигроскопичен; удельный вес от 1,2 до 1,3, удельное объемное сопротивление от 10^{12} до 10^{14} Ом.

Вследствие хрупкости и дороговизны бакелит в чистом виде для изделий почти не применяется, а служит главным образом основой для различного рода лаков и пластмасс.

Существует очень большое число различных сортов бакелита и подобных ему искусственных смол, различающихся исходными материалами, родом катализатора, методами обработки, из них мы упомянем лишь идитол и карболит.

Идитол представляет собой смолу желто-коричневого цвета, набухающую в спирте, быстрее растворяющуюся в виде порошка, размягчающуюся около 100° и с трудом переходящую в дальнейшую стадию при нагревании в присутствии катализатора.

Карболит — смола, в общем подобная бакелиту, но подготовленная с применением кислотного катализатора (сульфонфтеновые кислоты); его удельный вес около 1,2; термостойкость не выше 150°.

Бакелитовые смолы используются в электротехнике как отличные и малогигроскопичные изоляционные материалы, имеющие при обычных температурах высокое поверхностное и объемное сопротивление. Основное применение их — лаки и пластмассы, для изготовления которых берется продукт в стадии А или В и далее тепловой обработкой в присутствии катализатора переводится в конечную стадию С. В электровакуумной технике бакелитовый лак и идитол используются для изготовления цоколевочных мастик, а пластмассы на искусственных смолах для изготовления внешних частей ламп, требующих применения хороших изоляционных материалов (цоколь, колпачки и т. п.).

ПЛАСТМАССЫ

Пластическими массами, или пластмассами, называются материалы, получаемые путем прессовки при нагревании смеси искусственной смолы с каким-либо порошкообразным или волокнистым наполнителем. Такая пластмасса не обладает отрицательным свойством чистой смолы — хрупкостью и является хорошим поделочным материалом, выдерживающим всякого рода механическую обработку. Изолирующие свойства, как правило, остаются достаточно высокими; в то же время применение наполнителя, гораздо более дешевого, чем смола, позволяет сильно сэкономить в стоимости по сравнению с чистой смолой. Пластмассы в настоящее время получили широкое приме-

нение не только в электротехнике, но и в других, самых разнообразных отраслях техники — машиностроении и т. д.

Весьма распространенной в электротехнике является прессованная бакелитовая пластмасса, которая называется часто просто бакелитом или карболитом (подразумевая при этом иногда сорт смолы, из которого изготовлена пластмасса, а иногда название завода, ее изготовляющего). Такая пластмасса изготавливается из порошкообразной бакелитовой или карболитовой смолы, смешанной с мелкими древесными опилками (древесной мукой) и красителем. Бакелит берется в стадии В и предварительно хорошо смешивается с древесной мукой и красителем при небольшом нагревании так, чтобы получились совершенно однородные зерна или порошок. Подготовленный таким образом порошок засыпается в разъемные стальные прессформы и подвергается прессовке при нагревании. Прессовка производится под давлением в несколько сот атмосфер; нагревание при этом дается обыкновенно электрическим подогревом матрицы до температуры 150—180°. Процесс прессовки продолжается несколько минут, в зависимости от размера детали и толщины ее стенок. После этого деталь вынимается из прессформы, и если стенки прессформы были хорошо отполированы, то дальнейшей обработки, кроме снятия неровностей по кромкам детали, не требуется. Иногда перед загрузкой в прессформу порошок предварительно спрессовывается в таблетку соответствующей формы и веса, которая уже и закладывается в прессформу для прессовки изделия. Часто одновременно с прессовкой самого изделия производится и запрессовка в него металлических деталей (например контактов, штырьков), которые также закладываются в прессформу. Под влиянием температуры происходит сначала размягчение порошка смолы, который связывает под давлением массу в сплошное, монолитное целое, а затем смола бакелится и переходит в стадию С. Таким образом готовое изделие содержит уже смолу в окончательной стадии. Если же часть смолы останется в стадии В, то процесс бакелизации будет продолжаться в готовом изделии, когда во время дальнейшей обработки или в процессе работы прибора, частью которого является данная деталь, оно будет подвергаться нагреванию. В этом случае возможно изменение объема детали в результате проходящей химической реакции конденсации смолы, которое может повести к изменению ее размеров, короблению и прочим неприятным последствиям.

Полученный описанным путем материал является механически прочным, хорошо выдерживает механическую обработку — режется, сверлится, шлифуется и полируется, но обладает некоторой хрупкостью, поэтому из него не изготавливают тонкостенных изделий. Теплоустойчивость таких масс порядка 150—170° С; при высших температурах наблюдается вспучивание, коробление и обгорание. Поверхность изделия при применении гладкой прессформы или при проведении дополнительной полировки может быть получена совершенно гладкой, блестящей; окраска изделия может быть различной в зависимости от рода добавленного красителя; обычно такие изделия имеют черный или коричневый цвет. Электрические свойства такой

пластмассы близки к таковым чистой бакелитовой смолы, однако она обладает иногда значительной гигроскопичностью, что отражается на понижении поверхностного сопротивления. Удельный вес лежит в пределах от 1,2 до 1,4.

Пластические массы, полученные прессовкой из порошка на основе бакелитовых смол, широко применяются в электротехнике для изготовления различных деталей, служащих в качестве изоляторов при низких температурах. В электровакуумной технике из таких масс изготавливаются цоколи (рис. 99) и колпачки ламп. Здесь тре-

буется помимо хороших изоляционных свойств (во избежание утечки тока и проводимости между штырьками цоколя) достаточная теплоустойчивость массы, так как цоколи подвергаются нагреванию в процессе цоколевки, где нормально поддерживается температура около 170° , а также происходит нагревание цоколя в местах за-

прессовки в него штырьков при пайке выводов на последних, причем в случае недостаточной теплоустойчивости пластмассы цоколя происходит ее разрушение в местах нагрева и выпадение штырьков. Поэтому для цоколей желательно иметь пластмассу с теплоустойчивостью не ниже $170-180^{\circ}$.

Большое значение здесь имеет также полная бакелизация смолы в цоколе, так как в противном случае, как было сказано выше, происходит изменение размера цоколя, что приводит к раздавливанию колб готовых оцоколеванных ламп.

Из прессованных из порошка масс находят применение в электротехнике также редманол, отличающийся от бакелита составом смолы, в которую входит значительное количество уротропина (гексаметилентетрамин), имеющий в общем те же свойства, что и бакелит, но обладающий несколько большей склонностью к последующим деформациям, и тролит, в состав которого вместо искусственной смолы входит в качестве связующего вещества эфир клетчатки, в большинстве случаев ацетилцеллюлоза. Тролит отличается низкой теплоустойчивостью, — он начинает размягчаться уже при 40° и лишь некоторые сорта его выдерживают температуру до 70° . Поэтому он не применяется в электровакуумной технике.

Из других типов пластических масс широко используются материалы, изготавливаемые путем спрессовывания в нагретом состоянии листов волокнистых материалов, пропитанных бакелитовой смолой.

Наиболее известным представителем такого рода пластмасс является гетинакс (пертинакс, изолизит). Этот материал представляет собой спрессованную бакелитированную бумагу. Для изготовления

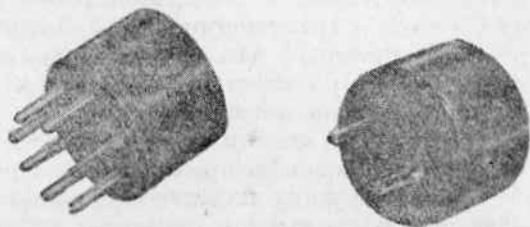


Рис. 99. Цоколи электронных ламп из бакелитовой пластмассы с запрессованными контактными штырьками (никелированная латунь).

его берется тонкая бумага, пропитывается бакелитовым лаком (раствор бакелита А в спирте) и высушивается для полного удаления спирта. Далее накладываются стопа таких листов и прессовывается при нагревании до температуры около 150° под большим давлением. При этом смола размягчается, плотно склеивает листы друг с другом и далее бакелится, переходя, наконец, в стадию С и окончательно затвердевая. В результате получается плита очень прочного материала любой толщины и размера.

Гетинакс обладает весьма высокими электрическими изолирующими свойствами; теплоустойчивость его около 150° С, удельный вес от 1,4 до 1,5. Гетинакс широко применяется как монтажный изоляционный материал для всякого рода щитов, панелей, прокладок; имеет значение в электромашино- и аппаростроении. В электровакуумной технике гетинакс применяется как материал для различных прокладок, шайб и т. п., главным образом во внешней арматуре мощных приборов (выпрямители, генераторные лампы и пр.).

К тому же типу пластмасс принадлежит также текстолит. Этот материал готовится таким же путем, как и гетинакс, но вместо бумаги берется пропитанное бакелитовым лаком полотно. При этом механические свойства еще улучшаются, особенно при малой толщине материала. Остальные свойства текстолита подобны таковым гетинакса. Текстолит применяется в электротехнике для тех же целей, что и гетинакс, имеет большое значение в машиностроении, где применяется часто для изготовления бесшумных шестерен (например у вакуумных насосов). В электровакуумной технике текстолит предпочитают гетинаксу при применении изолирующих прокладок малой толщины, например для мелких приемно-усилительных ламп.

ВОЛОКНИСТЫЕ ИЗОЛЯТОРЫ

К волокнистым изоляционным материалам принадлежат всякого рода ткани, бумага и картон. Ткани и бумага имеют значение как изоляционные материалы лишь в кабельном и конденсаторном производстве. Некоторые сорта картона, напротив, имеют широкое применение в электротехнике. Сюда относятся прессшпан и фибра.

Прессшпан представляет собой сорт толстого, плотного картона. После обычных операций изготовления картон прессуется под большим давлением, и поверхность его делается гладкой и блестящей. Прессшпан весьма гигроскопичен, поэтому, находясь на воздухе, он имеет невысокое удельное сопротивление порядка 10^8 Ом см, а при увеличении влажности еще уменьшает его. По этой причине прессшпан применяется лишь в менее ответственных случаях, где высокое сопротивление не является необходимым; если же хотят уменьшить действие влаги на этот материал, то пропитывают его парафином. Прессшпан применяется для всякого рода прокладок, шайб и т. п. В электровакуумной технике прессшпан применяется для прокладок в цоколях, где нет высокого напряжения и неважны небольшие утечки тока, например в цоколях, имеющих лишь контакты накала катода.

Фибра представляет собой прессованный материал, получаемый из бумаги, обработанной химическим путем, например раствором хлористого цинка. Фибра обладает высокими механическими свойствами и хорошо поддается всякого рода механической обработке. Электрические свойства ее невысоки и близки к таковым пресс-шпана, — также из-за ее высокой гигроскопичности. Фибра применяется для изготовления мелких электротехнических деталей, а также имеет применение в машиностроении.

КАУЧУК

Каучук представляет собой продукт, получаемый из сока различных растений, главным образом тропических. Натуральный каучук имеет вид довольно мягкой массы различного цвета — от светлого до темносерого. Имеется много сортов натурального каучука. Высшим сортом считается пара-каучук (парагумми) темного цвета, получаемый из дикорастущих бразильских деревьев. В настоящее время применяется много сортов различных заменителей каучука, носящих название синтетического каучука и для целей ряда производств, действительно, могущих заменить натуральный каучук. Особенно развито производство и применение синтетического каучука в последнее время в СССР.

Сырой натуральный или искусственный каучук мягок, непрочен и почти не обладает эластичностью; для того чтобы придать ему прочность и эластичность, каучук подвергают процессу вулканизации: Вулканизация каучука состоит в соединении его с некоторым количеством серы. Обычно сера добавляется в виде мелкого порошка (серный цвет), и каучук нагревается до $130-140^{\circ}$, после чего он принимает желаемые свойства. Вулканизированный каучук часто называется резиной. В зависимости от содержания серы каучук приобретает механические свойства; так, при содержании от 1 до 2% S получается мягкий, гибкий и эластичный продукт; при вышнем содержании серы получается твердая, жесткая резина и, наконец, при доведении содержания серы до 20% и выше получается эбонит — твердый, хрупкий материал.

Сырой каучук размягчается уже около 50° , в то время как вулканизированный выдерживает нагревание до 70° и выше, плавясь лишь около 150° ; при охлаждении он теряет эластичность около -20° C. Чистый каучук в изделиях применяется очень редко; в большинстве случаев к нему добавляются наполнители и красители для удешевления и окраски. Количество наполнителя может достигать 50—70%. В качестве таковых применяются тальк, окись цинка, мел, барит и пр. В качестве красителей применяются сажа (черная резина), сернистая сурьма (красная резина) и т. п.

Сырой натуральный каучук хорошо растворяется в бензине, бензоле, четыреххлористом углероде и подобных им растворителях. Вулканизированный каучук на холоду почти не подвергается действию этих растворителей, но заметно растворяется в них при нагревании. Почти всякий каучук сильно гигроскопичен и способен погло-

тить большие количества влаги; эбонит гораздо менее гигроскопичен. При длительном хранении, особенно в теплом, сухом месте и на свету, каучук стареет, становится более жестким, ломким, менее эластичным. Поэтому резиновые изделия следует хранить в темном, прохладном и не очень сухом месте (но не на холоду!). При соблюдении этих условий каучук может храниться годами без ущерба для его свойств. Электрические свойства каучука весьма высоки, удельное объемное сопротивление его обычно превышает 10^{13} Ω см, доходя для эбонита до 10^{16} Ω см. Удельный вес различных сортов резины сильно колеблется в зависимости от рода и количества наполнителя, составляя от 1,2 до 2,5 и даже выше.

Каучук и резина применяются в технике для целого ряда целей. В электротехнике резина применяется главным образом для изоляции проводников и кабелей, всякого рода прокладок, для защиты от опасностей при работе с высоким напряжением (резиновые коврики, перчатки). Эбонит применяется в электротехнике для изготовления всякого рода деталей, служащих как изоляторы.

В электровакуумной технике резина является весьма распространенным материалом для вакуумных трубопроводов и соединений. Хорошая, не подвергшаяся процессу старения резина при достаточной толщине стенок почти совершенно газонепроницаема при обычной температуре, и поэтому толстостенные резиновые трубки могут с успехом применяться как вакуумные трубопроводы. Однако здесь желательно брать резину возможно высшего сорта, чтобы иметь достаточную эластичность трубки при большой толщине стенок и чтобы по возможности уменьшить опасность, связанную с появлением трещин при старении. Кроме того, здесь желательно иметь резину с возможно малым содержанием серы (не больше 1,5—2%). При большом содержании серы она с течением времени выделяется на поверхности резины и, реагируя с различными газами, может в виде соединений попадать внутрь откачиваемого прибора или в аппаратуру вакуумной системы (насосы, манометры). Выделяющаяся сера особенно охотно соединяется с ртутью и ее парами в испарившемся состоянии.

Особенно высокого качества должны быть резиновые трубки, применяемые на откачных машинах (автоматах) для втыкания в них штенгелей откачиваемых ламп, так как, во-первых, здесь резина работает в высоковакуумной части трубопровода, а во-вторых, непрерывно работает на сжатие, расширение и истирание. Для уплотнения соединения между резиновой трубкой и штенгелем лампы производится периодическая смазка этого соединения касторовым маслом.

Кроме каучука иногда применяется в электротехнике несколько сходный с ним материал — гуттаперча, представляющая собой также продукт, получаемый из сока тропических растений.

Сырой каучук находит применение в электровакуумной технике в виде резинового клея, т. е. раствора сырого натурального каучука в бензине, применяемого в некоторых случаях для склеивания деталей и смазывания вакуумных соединений. Кроме того, натуральный каучук высшего сорта употребляется для изготовления вакуумной смазки Рамзая, применяемой для уплотнения шлифов и крапов.

ВАКУУМНЫЕ ЗАМАЗКИ И СМАЗКИ

Хотя вакуумные замазки и смазки не относятся по своему применению к изоляционным материалам, но по своему составу они близки к некоторым из органических смазочных материалов, поэтому здесь целесообразно рассмотреть их.

Для всякого рода вакуумных соединений, как то: мест соединения резиновых трубок с металлическими и стеклянными, пилфов, кранов и пр., в большинстве случаев требуется смазка уплотняющим веществом. Различают смазки для подвижных частей (например кранов) и для неподвижных, где смазка может быть затвердевшей и плотно склеивать соединяемые части.

В качестве смазки для подвижных частей — кранов, поворотных пилфов и т. п. в вакуумной технике применяется смазка Рамзая. Эта смазка представляет собой раствор высшего сорта сырого натурального каучука (парагумми) в вязком вазелине, иногда с добавками парафина или церезина. Сорт вазелина играет большую роль; лучшим оказывается американский вазелин, взамен которого трудно подобрать другой сорт. Количества каучука и вазелина в смазке могут быть весьма разнообразными в зависимости от цели применения смазки, квалификации обслуживающего вакуумные системы персонала и, наконец, температуры места применения. Иногда приходится применять в разное время года различную смазку для одной и той же цели. Для изготовления смазки Рамзая измельченный каучук нагревают с вазелином до полного растворения; полученную массу полезно еще некоторое время нагревать под вакуумом, чтобы удалить из нее газы и влагу.

В настоящее время существуют и более совершенные смазки, получаемые путем вакуумной перегонки некоторых нефтяных продуктов, главным преимуществом которых является низкая упругость паров веществ самой смазки.

Для уплотнения неподвижных соединений применяются всякого рода вакуумные замазки, из которых наиболее известны замазка Менделеева, пичеин, битум и недавно предложенный за границей материал — апиэзон, представляющий собой продукт многократной вакуумной перегонки некоторых нефтяных остатков, являющийся лучшим материалом этого рода. Замазка Менделеева представляет собой сплавляемую смесь канифоли, воска и какого-либо порошкообразного наполнителя (мумия, пемза). Замазка Менделеева хорошо прилипает к стеклу, металлу и резине, но хрупка на холоду и легко размягчается (около 50°), поэтому ее можно применять лишь тогда, когда соединение не нагревается и не подвергается механическим усилиям; обычно ее применяют лишь в форвакуумной части трубопровода, так как она имеет заметную собственную упругость пара.

Более совершенным уплотнительным материалом является естественный битум (горная смола род асфальта), некоторые сорта которого, нагреваемые долгое время на воздухе, становятся хорошим вакуумным материалом, имеющим низкую собственную упругость пара и температуру размягчения от 90 до 100° при не очень сильной хрупкости и отсутствии склонности давать мелкие трещины при застывании.

МАСТИКИ И СОСТАВЫ

В электровакуумной технике используют большое количество самых разнообразных составов и мастик, применяемых в процессе производства для тех или иных специальных целей. Таковы составы, применяемые для изоляции нитей накала, покрытия катодов, уменьшения электронной эмиссии сеток, склеивания и цоколевки, клей-мения стеклянных и металлических деталей ламп, составы, служащие геттерами, вакуумные смазки и замазки и т. д. Большинство из них являются чрезвычайно важными в электровакуумном производстве, так как обеспечивают надлежащую электронную эмиссию и вакуум в дотовом приборе, позволяют управлять параметрами ламп, играют большую роль во внешнем оформлении изделий, поэтому их разнообразие и функции продолжают сильно расти с развитием электровакуумной техники. Часть из таких составов разбирается в настоящей книге в связи с методами обработки отдельных материалов или деталей, другие требуют отдельного рассмотрения и выделены в главы настоящей части книги. Такими составами являются мастики для цоколевки ламп (цоколевочные цементы) и составы, применяемые в качестве геттеров в производстве осветительных ламп накаливания.

Глава I

ЦОКОЛЕВОЧНЫЕ МАСТИКИ

Цоколевкой электровакуумных приборов называется прикрепление цоколя, несущего внешние контакты электродов прибора, к колбе, заключающей внутреннюю арматуру его. В большинстве случаев материалом колбы является стекло, в то время как цоколь бывает обычно изготовлен из металла или пластмассы, поэтому скрепление деталей из таких разнородных материалов представляет иногда большие трудности. Наиболее распространенным способом скрепления при цоколевке в настоящее время является склеивание колбы и цоколя при помощи подходящего склеивающего состава — цемента.

Такой цемент (цоколевочная мастика), чтобы быть применимым в электровакуумном производстве, должен удовлетворять целому ряду излагаемых ниже требований.

Цоколевочная мастика служит для скрепления цоколя с колбой, поэтому прочность склеивания должна быть такой, чтобы прибор

мог выдержать без нарушения связи между цоколем и колбой все усилия, обычно прилагаемые при установке прибора на рабочее место (ввинчивание в патрон, вставление в панель, навешивание контактов и пр.) и снятия его с такового. Ввиду того что электровакуумные приборы несколько нагреваются во время работы, прочность должна сохраняться также в нагретом состоянии до рабочей температуры цоколя прибора.

Многие клеющие вещества, являясь гигроскопичными, при хранении на воздухе поглощают влагу; это свойство для цоколевочной мастики является нежелательным, так как, во-первых, поглощение влаги может привести к размягчению мастики и ослаблению связи в месте цоколевки, во-вторых, поглощение влаги часто сопровождается изменением объема мастики — ее разбуханием, что может привести к разрушению цоколя или раздавливанию колбы лампы, в-третьих, при поглощении влаги, как правило, изоляционные свойства материалов ухудшаются, а это также представляет неудобства, как будет видно из дальнейшего.

Во время самого процесса затвердевания мастики или после, с течением времени, в результате химических реакций или других процессов, связанных с затвердеванием, может происходить изменение объема мастики; это свойство мастики является крайне нежелательным, особенно, если может происходить сильное увеличение объема, связанное с явлениями, вызывающими разрушение цоколя и колбы.

В составе мастики не должно быть таких веществ, которые при соприкосновении с колбой или цоколем разрушали бы материал их или же в процессе цоколевки выделяли вещества, разрушающие материал колбы, цоколя или контактов.

Электрические изоляционные свойства мастики в затвердевшем состоянии должны быть по возможности высокими, так как в противном случае в лампе возможно электрическое соединение выводов друг с другом при случайном попадании мастики между ними. Мастика не должна также выделять при цоколевке каких-либо веществ, могущих дать проводящие налеты на поверхности колбы или цоколя.

Кроме этих общих требований, в случае применения цоколевочной мастики в массовом производстве ставятся еще дополнительные требования, связанные с наиболее удобным и дешевым осуществлением процесса цоколевки. Здесь важно иметь возможность заготовить некоторый запас мастики и хранить его в течение хотя бы непродолжительного времени до употребления. Кроме того, консистенция мастики должна быть такой, чтобы намазка ею цоколя могла производиться на автомате и намазанный цоколь мог бы храниться некоторое время до проведения процесса самой цоколевки. Большое значение здесь имеет быстрота затвердевания, которая должна быть возможно больше, время цоколевки во всяком случае не должно превышать 15 мин. Весьма важны при этом дешевизна материалов мастики и ее удельный вес, который не должен быть слишком высок, чтобы не утяжелять изделия. Кроме того, желательно, чтобы запечатанную лампу можно было несложным способом расцоколовать

и, таким образом, использовать ценные цоколки с забракованных и выпавших из строя ламп. В некоторых специальных случаях желают проводить процесс цоколевки без нагревания, в этом случае к мастике предъявляется требование затвердевания на холоду.

В зависимости от условий затвердевания цоколевочные мастики могут быть разделены на два типа — холодные и горячие. Как показывает название, затвердевание холодных мастик происходит на холоду и, таким образом, процесс цоколевки может быть проведен без нагревания (хотя в некоторых случаях нагревание может его ускорить). Горячие мастики требуют для затвердевания большего или меньшего подогрева и на холоду могут храниться продолжительное (но не неограниченное) время, не затвердевая.

Далее мы рассмотрим ряд применяющихся цоколевочных мастик, разделив их на группы согласно указанного выше.

ХОЛОДНЫЕ МАСТИКИ

Как было сказано выше, холодными мастиками называются такие, процесс затвердевания которых идет с заметной скоростью без нагревания.

Как легко можно видеть из сопоставления перечисленных выше требований к цоколевочным мастикам, для холодных мастик ряд требований, относящихся главным образом к применению в массовом производстве, находится в противоречии. Действительно, сопоставляя требование быстроты затвердевания с требованием возможности заготовки впрок и хранения как самой мастики, так и намазанных цоколей, легко видеть, что эти два требования исключают одно другое. Так, если мастика быстро затвердевает на холоду, то ее необходимо применять сразу же по изготовлении. Продолжительное хранение мастики невозможно без потери ею клеящих свойств, поэтому холодные мастики не находят в настоящее время применения в массовом производстве. Однако они являются ценными тогда, когда желательно производить цоколевку без нагревания, например в тех случаях, когда прибор портится при нагревании или размеры его велики, а прогревать весь прибор представляет неудобства; прогрев же только части, близлежащей к цоколю, может быть причиной дополнительного брака по трещинам стекла. Такие случаи встречаются лишь в штучном или серийном производстве, поэтому здесь и применяется иногда цоколевка при помощи холодных мастик.

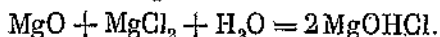
Одной из наиболее известных холодных цоколевочных мастик является гипсовая. Для ее изготовления порошкообразный, обожженный полуводный гипс (алебастр) замешивается на воде (2 ч. гипса на 1 ч. воды по весу), иногда с добавкой небольшого количества декстрина. Процесс затвердевания идет быстро на холоду благодаря присоединению гипсом кристаллизационной воды по уравнению:



Схватывание получается весьма прочное. Через 10 мин. масса уже твердеет, а в течение 30 мин. с момента замешивания окончательно

затвердевает. Эта мастика весьма дешева и нетяжела. Недостатками ее являются гигроскопичность, причем мастика делается электропроводной и расколовка трудна без повреждения цоколя. Изменение объема при затвердевании хотя и имеется, но невелико и в большинстве случаев неопасно. Малое время затвердевания не позволяет заготавливать эту мастику больше, чем на несколько штук цоколей сразу. Для защиты от действия влаги рекомендуется поверхность мастики, соприкасающуюся с воздухом в готовом приборе, покрывать лаком.

Магнезиальный цемент Сореля представляет собой смесь обожженной магнезии (окись магния) MgO с водным раствором хлористого магния $MgCl_2$. При обычной температуре через некоторое время после замешивания (от 20 до 30 мин.) наблюдается начало загустевания и через 4—6 час. появление затвердения. Окончательное схватывание наблюдается не ранее, чем через сутки после замеса. Затвердевание идет благодаря совершающейся химической реакции между составными частями мастики с образованием твердой основной соли хлористого магния по реакции:



Обычно применяют смесь из 6 ч. 25%-ного водного раствора $MgCl_2$ и 10 ч. MgO по весу. На прочность и время схватывания сильно влияет качество окиси магния, которая может легко портиться при хранении на воздухе, особенно в открытом сосуде. Как видно, этот цемент значительно медленнее затвердевает, чем гипсовый, что является отчасти его преимуществом, так как позволяет заготавливать его на некоторое время доколевки, но в то же время является недостатком по той причине, что при цоколевке этой мастикой приходится изделие держать под прессом, прижимающим цоколь к колбе, до появления затвердевания (от 4 до 6 час.), что вызывает непроизводительную загрузку оборудования; кроме того, изделие после выемки из-под пресса должно находиться в покое около суток, что удлиняет технологический процесс. Эта мастика также гигроскопична, довольно сильно разбухает от влаги и обладает значительной электропроводностью. Кроме того, насыщенная влагой, эта мастика может действовать разрушающе на металлические части, соприкасающиеся с ней (из-за выделения соляной кислоты). Поэтому при применении этой мастики необходима защита открытой ее поверхности лаком. В отношении дешевизны и веса магнезиальная мастика подобна гипсовой.

Холодной мастикой, нашедшей применение в электровакуумном производстве, является также глета-глицериновая. Она готовится смешением свинцового глета (окись свинца) PbO с чистым концентрированным глицерином (4—5 ч. глета на 1 ч. глицерина по весу). При наличии мелкого порошка чистого глета и концентрированного глицерина затвердевание этой мастики идет весьма быстро (10—20 мин.); при применении более крупнозернистого глета и повышенном содержании воды в глицерине затвердевание задерживается. До окончательного затвердевания (около 1—2 час.) необ-

ходимо держать цоколь прижатым к колбе. Время затвердевания может быть уменьшено небольшим нагреванием. Эта мастика дает весьма прочную связь между металлическим цоколем и стеклянной колбой и при нагревании, но обладает некоторыми недостатками: так, составные части ее дороги и удельный вес ее велик, так что при ее применении изделие заметно утяжеляется. Глето-глицериновая мастика применяется при цоколевке рентгеновских трубок.

ГОРЯЧИЕ МАСТИКИ

Горячие мастики для проведения процесса затвердевания требуют большего или меньшего нагревания. В большинстве случаев клеящим веществом в такого рода мастиках являются смолы. Главнейшим преимуществом горячих мастик является возможность хранения их в подготовленном виде в течение продолжительного времени, так как при обычной температуре процесса затвердевания их не наблюдается. Поэтому такую мастику заготавливают впрок для обеспечения бесперебойной работы операции цоколевки; ее можно загрузить в машину намазки цоколей и работать ею, не опасаясь затвердевания ее в машине; намазанные цоколи, если это требуется, можно хранить в течение некоторого времени. Все это создает большие удобства в массовом производстве. Когда нужно провести цоколевку, берут подготовленные заранее намазанные цоколи, вставляют в них лампы и ставят на цоколевочный станок, где цоколь подвергается соответствующему нагреванию, т. е. как правило, процесс затвердевания мастики при этом весьма быстро заканчивается. Поэтому здесь есть возможность применять высокопроизводительные многонездные карусельные станки, и операция цоколевки не является узким местом, тормозящим поток в цехе, как это было бы в случае применения холодной мастики, затвердевающей медленно и требующей, как правило, длительного хранения в цоколевочного изделия.

Горячие цоколевочные мастики могут готовиться как на естественных, так и на искусственных смолах. Из естественных смол наиболее часто применяется шеллак, который с давних пор является основным материалом для изготовления горячих цоколевочных мастик для массового производства ламп.

Цоколь к колбе может быть приклеен при помощи спиртового раствора шеллака (шеллачного лака). Этот способ оказывается хорошим для прикрепления легких цоколей или другого рода металлических деталей к стеклянным колбам мелких ламп. Для проведения такого склеивания цоколь смазывают шеллачным лаком и прикладывают к колбе, плотно прижимая специальным зажимом. Затем изделие нагревается постепенно до температуры 130—150°, выдерживается некоторое время при этой температуре (10—15 мин.) и может быть охлаждено до комнатной температуры. После этого изделие оказывается опцоколенным. При нагревании улетучивается растворитель (спирт), шеллак размягчается, благодаря прижому плотно склеивает цоколь с колбой и при дальнейшем нагрева-

нии претерпевает некоторое химическое изменение, в результате которого его температура плавления и размягчения несколько повышается. Такой способ применяется, например, при прикреплении контактных щеток к мелким сигнальным (коммутаторным) лампам.

При доколевке более крупных ламп чистый шеллачный лак не применяется и заменяется шеллачной мастикой, представляющей шеллачный лак с добавленным к нему порошкообразным наполнителем (мел, тальк и т. п.). Такая мастика более густа, ею легче заполняется пространство между колбой и цоколем, и применение наполнителя снижает расход ценного шеллака и тем самым удешевляет доколевку. Примерный состав одной из таких мастик: шеллака 1 ч., спирта 1 ч., талька 1 ч. и литона 1 ч. по весу. Процесс доколевки протекает в основном подобно описанному выше для доколевки шеллачным лаком, но доколевка производится на карусельных станках с нагревом до $140-150^{\circ}$ в течение 10—15 мин. Расдоколевка ламп, одоколеванных с применением шеллачной мастики, производится или путем нагревания их до температуры свыше 150° , или путем кипячения в растворе какой-либо щелочи.

С развитием производства и применения искусственных смол они также стали использоваться для изготовления горячих доколевочных мастик вместо шеллака. В настоящее время для этой цели в большинстве случаев применяются бакелитовые смолы, растворенные в спирте (бакелитовый лак), с порошкообразными наполнителями.

Процесс затвердевания бакелитовой мастики заключается в том, что, во-первых, испаряется растворитель (спирт); далее бакелитовая смола, находящаяся в лаке в стадии А, размягчается, плотно склеивает цоколь с колбой и при дальнейшем нагревании начинает переходить в следующие стадии В и С, т. е. совершается процесс бакелизации. Когда значительная часть бакелита в мастике перейдет в стадию С, мастика окончательно затвердевает и приобретает характерные свойства бакелитовой пластмассы, т. е. нерастворимость в спирте и прочих растворителях, неразмягчаемость, хорошие изолирующие свойства и достаточную прочность. Бакелитовая мастика является наиболее влагостойкой и хорошо выдерживает работу в готовой лампе при повышенной температуре без ущерба для прочности связи цоколя с колбой. Однако бакелитовая мастика обладает неприятным свойством изменять свой объем при бакелизации, что часто ведет к появлению трещин в колбах доколемых ламп в месте доколевки. Это свойство особенно резко проявляется при повышенном содержании бакелитовой смолы в мастике. Кроме того, при снижении содержания бакелита в мастике из-за не очень высокой клеящей способности бакелита наблюдается непрочность связи колбы с цоколем (отставание мастики от стекла при испытании на скручивание). В этом случае может помочь (при пониженном содержании бакелита в мастике) более полное проведение процесса бакелизации, для чего требуется большее время выдержки при доколевке в нагретом состоянии или повышение температуры этого нагревания. Длитель-

ная выдержка паделля на цоколевочном станке, как было указано выше, крайне нежелательна в массовом производстве, поэтому при применении бакелитовой мастики процесс цоколевки ведут при повышенной температуре там, где это возможно. В большинстве случаев препятствием к применению повышенной температуры при цоколевке является низкая термостойкость материала цоколя, особенно в том случае, если он изготовлен из пластмассы. Как видно из предыдущего, термостойкость прессованных из порошка бакелитовых пластмасс, из которых изготавливаются часто цоколи электровакуумных приборов, не превышает 180°C ., поэтому верхним пределом температуры на цоколевочном станке при применении такого рода цоколей следует считать $160-170^{\circ}$. При применении металлических (латунных, железных) цоколей температуру можно поднимать выше, вплоть до точки, лежащей несколько ниже начала разложения самого бакелита: например, при цоколевке осветительных ламп накаливания температуру поднимают до $250-300^{\circ}$, сокращая время цоколевки до 2—3 мин. и получая хорошее сцепление цоколя с колбой при таком содержании бакелита в мастике, при котором возможность раздавливания колбы сведена к минимуму.

При цоколевке же прием о-успительных электронных ламп, где обычно применяют цоколи из пластмассы и температура цоколевки не может быть выбрана выше 170° , за нормальное время цоколевки не удается провести процесс так, чтобы получить прочную цоколевку при применении мастики, не дающей раздавливания колб. Но так как увеличение времени цоколевки в массовом производстве очень неудобно, то в таких случаях чисто бакелитовые цоколевочные мастики применяются очень редко. В настоящее время часто берут для цоколевочной мастики не настоящий бакелит, а пдтол, значительно труднее бакелизующийся и не дающий такого изменения объема при затвердевании, как бакелит. Кроме того, часто прибегают к комбинациям в мастике естественных смол (шеллак, каани-фоль) с искусственными (бакелит, пдтол), причем используют хорошие клеящие качества естественных смол и прочность, тепло- и влагостойкость, придаваемые мастике искусственными смолами.

Кроме основных составных частей мастики — смолы, растворителя и наполнителя, в мастики с содержанием искусственных смол обычно добавляют некоторые дополнительные добавки. Как уже было указано выше, реакция перехода бакелита из одной стадии в другую проходит быстро лишь в присутствии катализатора, поэтому в мастику должно быть добавлено соответствующее вещество. В качестве такого вещества в настоящее время применяется уротропин (гексаметилентетрамин), который ускоряет реакцию бакелизации и, кроме того, соединяется с фенолом, всегда присутствующим в смоле в некотором избытке.

Во время процесса цоколевки очень удобно было бы знать, произошла ли бакелизация смолы, присутствующей в мастике, так как только таким образом можно установить правильность процесса цоколевки и судить о поведении в будущем опокелеванных ламп в смысле прочности крепления на них цоколя. Такой индикатор

(указатель) прохождения процесса бакелизации найден и представляет собой краситель — малахитовую зелень, которая, имея в нормальном состоянии зеленый цвет, под влиянием веществ, выделяющихся из бакелита при температуре свыше 150° , меняет его на коричневый. Так как процесс бакелизации и перемена цвета малахитовой зелени идут параллельно, то по цвету мастики, в которую была добавлена малахитовая зелень, можно судить о прохождении процесса бакелизации. Если мастика осталась зеленоватой, значит, процесс бакелизации не закончен; если же цвет ее перешел в коричневый, то бакелизация прошла, и доколевка произведена правильно. Поэтому в мастики с содержанием бакелизующихся искусственных смол всегда добавляется малахитовая зелень.

Примером мастики на основе чистой бакелитовой смолы является мастика, применяемая для доколевки осветительных ламп накаливания с металлическим цоколем, следующего состава: 15 ч. бакелитового лака (65%-ный раствор бакелита в спирте), 17 ч. плавленого мела, 25 ч. мраморного порошка, 4 ч. уротропина и малахитовая зелень — до ясной зеленой окраски.

Чисто бакелитовые мастики очень трудно расколеваются (механическое выскребание после разбивания стекла, выжигание и т. п.); мастики, содержащие идитол или примесь естественных смол, расколеваются легче, обычно нагреванием.

Все мастики на основе смол обладают хорошими изолирующими свойствами. Гигроскопичность меньше всего у чисто бакелитовых, выше у идитоловых и шеллачных мастик; влагостойкость изменяется в обратном порядке.

Кроме мастик, идущих собственно для доколевки, т. е. для прикрепления цоколя к колбе, в электровакуумной технике применяются также мастики подобного же типа для скрепления металлических контактных частей цоколя друг с другом. Такая операция применяется в процессе изготовления, например, цоколей миниатюрных осветительных ламп накаливания и заключается в заштамповке куска мастики между гильзой цоколя и контактным вкладышем его. Здесь мастика служит изоляционной прокладкой, поэтому применяется обычно бакелитовая мастика типа пластмассы, которая после бакелизации становится механически и термически прочной, влагостойкой и имеющей достаточно высокое электрическое сопротивление. Мастика состоит из смешанных бакелита и спирта (взятых обычно в виде бакелитового лака), порошкообразного наполнителя (каолина, мела), волокнистого наполнителя (лигнина) и красителя (сажи), дающего мастике черный цвет. Волокнистый наполнитель уменьшает хрупкость мастики в затвердевшем состоянии и дает ей некоторую эластичность и большую механическую прочность. Примерный рецепт такой мастики следующий: 15 ч. бакелитового лака (65%-ный раствор бакелита в спирте), 10 ч. каолина, 5 ч. мела, 2 ч. лигнина и 1 ч. сажи по весу.

Тщательно перемешанная мастика формуется в виде шариков или цилиндров и в таком виде заштамповывается в дно гильзы цоколя вместе с соединителем. Перед заштамповкой мастика подо-

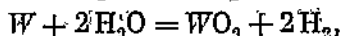
гревается и в размягченном состоянии заполняет нужное место в цоколе. После заштамповки собранные цоколи подвергаются прогреву до 200—250°, причем бакелит переходит в стадию С, и заливка твердеет.

Глава 2

ТЕТТЕРЫ ДЛЯ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ ЛАМП НАКАЛИВАНИЯ

В производстве осветительных ламп накаливания, где стремятся из экономических соображений как можно более упростить и ускорить технологический процесс, откачка на современных быстрых автоматах производится лишь при помощи вращающихся масляных насосов, не позволяющих достигнуть высокого вакуума в лампе во время откачки. Помимо этого не производится также накаливания нити под откачкой, т. е. надлежащего обезгаживания внутренней арматуры лампы. Все это приводит к тому, что в лампе после откачки остается значительное количество воздуха, и вакуум может еще более ухудшиться после того, как лампе дан накал, если не принять мер к поглощению газов.

Хотя вакуум в осветительных лампах накаливания может не быть настолько высоким, как в электронных лампах, однако присутствие некоторых газов в работающей осветительной лампе накаливания, даже в ничтожных количествах, может в очень сильной степени ухудшить условия работы лампы и срок ее службы. Такими газами в первую очередь являются кислород и водяной пар. Кислород может остаться в лампе как составная часть воздуха в результате несовершенной откачки последнего из лампы. При накаливании вольфрамовой нити в лампе кислород соединяется химически с вольфрамом, образуя оксид вольфрама, который при рабочей температуре нити в осветительной лампе (2200—2500°) испаряется с нити, оседает на холодную внутреннюю поверхность стенки стеклянной колбы лампы и дает окрашенный или темный налет, поглощающий большое количество света, т. е. сильно снижающий светотдачу лампы. Если еще во время работы лампы внутри ее появятся восстановительные газы (например водород, выделение которого всегда возможно из плохо обезгаженного стекла и металлов), то этот оксид вольфрама, сидящий на стенке колбы, может перейти в металлический вольфрам, шпенка которого еще более поглощает свет. Водяной пар также реагирует с накалившимся вольфрамом, давая налет оксида его на стенках колбы лампы, причем по реакции, проходящей здесь:



получается водород, который, переходя частично в одноатомное состояние под действием высокой температуры накаленной нити, восстанавливает оксид на колбе до металлического вольфрама по реакции:



давая опять водяной пар, который снова может вступить в реакцию

с накаливаемой нитью. Таким образом в присутствии даже ничтожных количеств водяного пара может совершаться непрерывный перенос вольфрама с нити на колбу в работающей лампе.

Присутствие кислорода и водяного пара в лампах в результате указанных выше процессов и вызывает потемнение колбы лампы во время ее работы, что может сильно уменьшить светоотдачу лампы и тем самым вывести ее из строя значительно ранее срока службы, рассчитанного по скорости испарения вольфрамовой нити при ее рабочей температуре в лампе.

Для поглощения этих вредных газов и применяются геттерные составы в производстве осветительных ламп накаливания.

В качестве вещества, поглощающего остатки газов в откачанной осветительной лампе, уже давно предложен фосфор. Металлические геттеры, нашедшие широкое применение в электронных лампах и могущие также обеспечить высокий вакуум в откачанной лампе, не применяются в осветительных лампах, так как при распылении их получается непрозрачный металлический налет, могущий только ухудшить светоотдачу лампы.

Фосфор, будучи нагрет до испарения, химически связывает кислород в фосфорный ангидрид P_2O_5 — вещество, летучее при высоких температурах и бесцветное. В свою очередь фосфорный ангидрид может соединяться с водяным паром по реакции:



давая стойкую и бесцветную мета-фосфорную кислоту HPO_3 . Если даже будет некоторый избыток фосфора, то он, распределяясь тонким слоем по внутренней поверхности колбы, дает почти бесцветную пленку, не поглощающую больших количеств света. Эта пленка, помимо того, обладает большой адсорбционной способностью, в особенности в отношении концентрированных газов, так как наблюдается поглощение ею самых разнообразных газов — азота, окиси углерода, водорода и даже небольших количеств инертных газов.

В качестве исходного вещества для приготовления фосфорного геттера берется обычно красный фосфор, который является одной из модификаций фосфора, устойчивых при обычной температуре. Другая общепознанный аллотропическая модификация фосфора — белый фосфор — неудобна в производственных условиях, так как имеет свойство самовозгораться на воздухе и обладает ядовитыми свойствами. Кроме того, в белом фосфоре всегда присутствуют его окислы, которые оказывают вредное влияние на вольфрамовую нить, будучи нанесены на нее вместе с фосфором. Красный фосфор весьма устойчив на воздухе в смысле окисления и менее опасен в обращении.

Обычно при применении фосфорного геттера наносят тонко измельченный красный фосфор в виде суспензии в какой-либо жидкости на нить лампы или на электроды, подводящие ток к нити. В дальнейшем при накаливании нити в отпаянной лампе фосфор с нити испаряется, при этом он соединяется частично с кислородом, образуя фосфорный ангидрид, который садится на стенки колбы и поглощает

водит там связывание водяных паров в фосфорную кислоту, а избыток фосфора, садясь также на стенки колбы, производит адсорбцию понижированных газов, и вакуум в лампе происходит быстрее. Большой избыток фосфора на нити вреден, так как тогда фосфор, садясь на стенки колбы лампы толстым слоем, дает видимый глазом желтоватый налет, который заметно поглощает свет, и светоотдача лампы падает.

Кроме фосфора в настоящее время в состав геттера для осветительных ламп накаливания вводят некоторые другие вещества, функцией которых является не поглощение вредных газов в лампе, а защита внутренних стеклянных стенок колбы лампы от образования на них темных, некрозрачных налетов, главным образом металлического вольфрама и его низших окислов. В большинстве случаев в качестве таких веществ, препятствующих потемнению колбы (антиблоков), берутся различные фтористые соединения, как то: криолит Na_3AlF_6 , фтористый кальций CaF_2 и т. п. Эти вещества также наносятся на нить лампы вместе с фосфором, испаряются оттуда на стенки колбы при накаливании нити и, оседая там, реагируют во время работы лампы с распыляющимся металлическим вольфрамом и его окислами, переводя их в бесцветные или слабо окрашенные фтористые соединения. Кроме того, присутствие мелких кристаллов этих соединений на поверхности колбы не позволяет осаждающемуся вольфраму и его окислам создавать плотные сплошные слои и тем самым делает потемнение колбы меньшим при том же количестве вещества в налете.

Процесс изготовления фосфорного геттера начинается с тщательной очистки красного фосфора. В техническом красном фосфоре обычно присутствует целый ряд загрязнений, могущих помешать его использованию как геттера. К таким примесям принадлежат, например, белый фосфор и фосфорная кислота. Для очистки от примесей фосфор подвергают кипячению с водой и раствором щелочи, продолжительному помолу на шаровой мельнице (несколько сот часов) и промывке дистиллированной водой и спиртом. Очищенный таким образом фосфор смешивается с жидкостью, на которой он должен быть разведен, и еще раз перемалывается для получения очень тонкой суспензии.

В состав добавляется вещество, служащее антиблоком, также подвергнутое операциям тщательной очистки и тонкого помола.

В качестве жидкости, на которой разводится геттерная суспензия, берутся спирт, амилацетат или нитролак, например 2%-ный раствор нитроцеллюлозы в амилацетате. Примерный состав одного из таких геттеров следующий: 23 г красного фосфора, 177 г криолита, 150 cm^3 лака.

Способы нанесения геттерной суспензии на нить могут быть различными.

Так, в случае применения неспирализованной нити (например в лампах с вигзагообразной или прямой нитью) она может быть заранее покрыта геттером непрерывным процессом путем протягивания через ванночки с налитой в них геттерной суспензией и вращающи-

мися в них роликками, намазывающими состав на проходящую сверху нить. После подсушки и иногда дополнительного закрепления слоя геттера покрытием сверху чистым лаком нить наматывается на катушки и идет на монтаж в лампы.

Для покрытия спиральной нити применяются различные способы — обмакивание и опрыскивание. При обмакивании чаще всего спираль, смонтированную на ножке, погружают в сосуд с геттерной суспензией. Стряхиванием удаляют избыток суспензии и подсушивают покрытие на воздухе. При этом могут покрываться также крючки нити и конец стеклянного штабика. Опыскивание спиралей геттерной массой также может быть произведено после монтирования спирали на ножку. Для этого ножки с смонтированными спиралями опрыскиваются из пульверизатора геттерной суспензией и просушиваются на воздухе, причем операция эта производится сразу с 30—50 шт. ножек, установленных на одной подставке. При таком опрыскивании покрываются также крючки и почти весь штабик; нижняя часть ножки должна быть свободна от покрытия, так как если будет запачкано фосфором место заварки на тарелочке ножки, то заварка будет пористой. Этот способ нехорош тем, что значительное количество геттерной суспензии расходуется напрасно, частично вовсе не попадая на ножку, а частично попадая на те места ее, где геттер не используется полностью (штабик, гребень ножки); кроме того, операция эта весьма огнеопасна, так как красный фосфор хотя и не воспламеняется самопроизвольно, как белый, но представляет собой сильно огнеопасное вещество. Опыскивание во всяком случае необходимо производить в удаленном от огня закрытом вытяжном шкафу.

Более совершенным является метод опрыскивания спиралей еще до монтирования их на ножку лампы. Такое опрыскивание производится в закрытом аппарате, в цилиндр которого загружаются спирали и впрыскивается струя геттерной суспензии, распыленная сильной струей воздуха. Под действием воздушной струи спирали внутри цилиндра все время движутся и равномерно покрываются слоем геттера, который здесь же подсыхает. После такого покрытия спирали монтируются на ножки.

Большое значение имеет количество нанесенного геттера на спираль. Оно должно строго контролироваться и для каждого типа лампы обычно находится практическим путем. При слишком большом количестве геттера колба лампы после накаливания нити желтеет, при слишком малом появляется сразу же темный налет на стекле. По имеющимся данным для небольшой осветительной лампы необходимо ввести всего около 0,05 мг фосфора для хорошего геттерирования, однако практически берут его значительно больше, выражая обычно вес геттера на спирали в процентах от веса самой спирали. Нормы веса геттерного покрытия для различных типов ламп составляют от 3 до 8% веса спирали. После монтирования спирали ножка идет на запайку и откачку, которая производится без накаливания нити. Отпаянная лампа поступает на дальнейшую обработку, во время которой дается впервые в откачанной лампе накал на нить. Эта опе-

рация называется аблицем и заключается в том, что лампа ставится на карусель, на позициях которой нити дается накал при постепенном увеличении напряжения. При таком повышенном накале газы, присутствующие в лампе, начинают ионизироваться, что заметно по появляющемуся голубоватому свечению, но сразу же поглощаются испаряющимся геттером, и в нормальной лампе свечение быстро исчезает, что указывает на улучшение вакуума в лампе. Если геттер по какой-либо причине не смог поглотить весь газ, то свечение не исчезнет; иногда оно переходит в дугу между выводами, что вызывает немедленное перегорание нити. Иногда свечение остается, и лампа быстро темнеет из-за распыления вольфрама.

Фосфорный геттер применяется главным образом для вакуумных осветительных ламп накаливания, где указанные выше обстоятельства ухудшают вакуум в сильной степени. В газонаполненных осветительных лампах накаливания, хотя откачка воздуха производится также несовершенно, производится промывка внутренности лампы чистым азотом перед окончательным наполнением газом и поэтому здесь остатки воздуха удаляются полнее. Кроме того, известно, что действие фосфорного геттера ослабляется присутствием газов при значительных давлениях. Поэтому фосфорный геттер в газонаполненных лампах применяется значительно реже и только для типов малой мощности (до 60 W), в то время как вакуумные лампы практически все изготавливаются с применением геттера.

АКТИВНЫЕ КАТОДЫ

Во многих типах электровакуумных приборов электрический ток проходит внутри прибора в виде потока свободных электронов, летящих в вакууме от одного электрода к другому. Таким образом в таком приборе находится электрод, с которого электроны могут испускаться в вакуум. Таким электродом и является катод электровакуумного прибора.

Основной функцией катода в электровакуумном приборе является испускание свободных электронов, называемое также электронной эмиссией.

Явление электронной эмиссии состоит в испускании каким-либо телом имеющихся в нем электронов в окружающую это тело среду под влиянием различного рода воздействий (теплота, свет, сильное электрическое поле). По роду воздействия, вызывающего испускание электронов, различают термоэлектронную эмиссию — испускание электронов под действием нагревания, фотоэлектронную эмиссию — испускание электронов под действием освещения, холодную электронную эмиссию — вырывание электронов из тела под действием сильного электрического поля и т. д.

В большинстве современных электровакуумных приборов используется термоэлектронная эмиссия катода, поэтому здесь будут рассмотрены лишь катоды, активные в смысле термоэлектронной эмиссии.

Явление термоэлектронной эмиссии, т. е. испускание электронов при нагревании тел, было впервые открыто Эдиссоном в 1883 г. С тех пор это явление было подробно изучено целым рядом исследователей, и в настоящее время имеется довольно полная теория термоэлектронного испускания.

Установлено, что термоэлектронная эмиссия сильно растет с повышением температуры тела и зависит от материала поверхности тела, с которой испускаются электроны. Количественно эта зависимость дается формулой Ричардсона-Дешмана:

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

где i — так называемая удельная эмиссия катода, т. е. максимальная сила тока в амперах, который возможно получить при данных условиях с 1 см^2 поверхности катода в виде электронной эмиссии;

T — абсолютная температура катода;

A — постоянный коэффициент, одинаковый для всех случаев и равный 60,2;

b — коэффициент, зависящий от материала поверхности катода и пропорциональный величине так называемой работы выхода электрона из данного материала, т. е. работе, которую необходимо затратить, чтобы вырвать электрон из данного металла, выраженной в вольтах;

e — основание натуральных логарифмов.

Как видно, эта формула дает очень сильный рост термоэлектронной эмиссии с повышением температуры катода и понижением работы выхода электрона из материала катода.

Работа выхода электрона для различных материалов имеет различные значения, обычно лежащие между 0,5 и 10 V. Как видно из формулы Ричардсона - Дешмана, небольшое изменение величины работы выхода электрона из материала катода дает очень большое изменение удельной эмиссии, т. е. эмиссионной способности катода, так как значение работы выхода электрона входит в показатель степени e .

Чем выше работа выхода электрона материала, тем меньшую термоэлектронную эмиссию будет иметь катод, изготовленный из этого материала, при прочих равных условиях и, наоборот, при низких значениях работы выхода электрона из материала катода последний будет иметь высокую эмиссионную способность. Значения работы выхода электрона из различных материалов (главным образом металлов, представляющих наибольший интерес как материал катодов) даны в табл. 14.

Таблица 14

Наименование материала	Работа выхода электрона в V	Наименование материала	Работа выхода электрона в V
Вольфрам	4,54	Железо	4,04
Молибден	4,15	Медь	4,3
Тантал	4,04	Серебро	3,56
Торий	3,35	Углерод	3,9
Платина	6,27	Барий	2,1
Никель	5,03		

Следует заметить, что работа выхода электрона и определяющаяся ею термоэлектронная эмиссия являются свойствами поверхностными, т. е. зависят лишь от материала, составляющего поверхность катода, но не от материала внутренней его части. Таким образом можно осуществить катод, поверхность которого состоит из вещества иного, чем то, которое составляет материал сердечника его, т. е. такой катод, поверхность которого покрыта веществом, работа выхода электрона у которого меньше, чем у материала сердечника. Соот-

ветственно этому все термоэлектронные катоды можно разделить на две категории: простые или массивные катоды, у которых материал поверхности совпадает с конструктивным материалом и, таким образом, катод состоит лишь из одного материала, и сложные катоды, у которых сердечник, состоящий из материала, удобного в конструктивном отношении, покрыт с поверхности слоем вещества с высокой работой выхода электрона и, таким образом, более активного в смысле термоэлектронной эмиссии.

Рассмотрим вопрос о выборе материала для простого катода. Из данных табл. 12 видно, что для всех конструктивных материалов, из которых можно приготовить катод реальной конструкции, работа выхода электрона превышает 3 В. С другой стороны, для использования катода в техническом приборе, необходимо, чтобы удельная эмиссия катода была не слишком низка, так как иначе придется строить слишком большой катод, что отразится на размерах всего прибора. На практике удельная эмиссия катодов составляет обычно величину не ниже $0,1 \text{ А/см}^2$. По формуле Ричардсона-Дешмана можно вычислить, какую рабочую температуру должен иметь катод, изготовленный из материала с работой выхода электрона в 3 В, для того чтобы с этого катода можно было получить удельную эмиссию в $0,1 \text{ А/см}^2$. Если произвести это вычисление, то окажется, что такой катод должен работать при температуре около 2000° абс. , т. е. около 1700° . Обратив внимание теперь на температуры плавления металлов, мы можем установить, что большинство конструктивных металлов не могут быть практически использованы в качестве материала для простого катода, так как их температура плавления лежит значительно ниже, чем рабочие температуры катодов, из них изготовленных.

Это не относится лишь к высокотемпературным металлам — вольфраму, молибдену и танталу, температуры плавления которых лежат несколько выше, чем рассчитанная для них рабочая температура простого катода. Практически в качестве материала для простых катодов применяется только вольфрам, так как молибден сильно испаряется при его рабочей температуре (выше 2000°), а тантал имеет неустойчивую эмиссию (см. ниже).

Вольфрамовый катод имеет большое значение в электровакуумной технике, обладает целым рядом достоинств, но уступает другим, сложного типа катодам в отношении ряда требований, предъявляемых в настоящее время к катодам электровакуумных приборов, и поэтому вытеснен ими из целого ряда областей применения.

Рабочая температура вольфрамового катода выбирается около $2100\text{—}2400^\circ$; при этих температурах срок службы вольфрамового катода сильно зависит от диаметра катода. Тонкие нити в результате испарения утончаются и перегорают скорее, чем толстые, поэтому вольфрамовый катод наиболее выгоден в виде толстых проволочек.

При оценке свойств катодов большое значение имеет величина так называемой эффективности катода, которая представляет собой отношение удельной эмиссии к энергии, затрачиваемой на на-

грев единицы поверхности катода до рабочей температуры, или для всего катода, — отношение максимальной эмиссии катода при рабочей температуре к энергии, идущей на накал катода (в ваттах). Эффективность катода выражается обычно в миллиамперах тока эмиссии на ватт накала (mA/W) и для одного и того же катода сильно растет с повышением рабочей температуры. Естественно, что во всех случаях стараются иметь эффективный ость катода как можно выше, так как это связано с экономией энергии, идущей на накал катода.

Эффективность вольфрамового катода зависит от выбранной рабочей температуры и обычно составляет от 4 до 10 mA/W . Как было уже упомянуто выше, вольфрамовые катоды большого диаметра меньше страдают от испарения и поэтому их рабочая температура может быть выбрана выше; что дает повышение эффективности. Хуже всего обстоит дело в случае катодов в виде тонких нитей, диаметром в несколько сотых миллиметра; рабочую температуру таких нитей приходится выбирать ближе к нижнему пределу, и при этом получается низкая эффективность; если же взять температуру выше, то срок службы катода падает иногда до нескольких десятков часов. Так как высокая эффективность важна как раз для катодов, имеющих малый ток накала, т. е. малый диаметр, то в этих случаях в настоящее время вольфрамовый катод не применяется, а заменяется более экономичными сложными катодами.

Устойчивость эмиссии во время работы представляет также очень важное свойство катода. В этом отношении вольфрамовый катод представляет большие преимущества перед другими типами катодов, являясь наиболее устойчивым. Окислы вольфрама летучи, и если они образуются на поверхности катода, то сразу же испаряются при рабочей температуре. Вместе с тем окисление катода является губительным для его эмиссии, так как при этом сильно повышается работа выхода электрона; так, работа выхода электрона из окисленного вольфрама составляет 9,22 В вместо 4,54 В для чистого вольфрама, что приводит к падению эмиссии в десятки тысяч раз. Как видно, вольфрамовый катод не подвергается опасности отравления кислородом, которая весьма опасна для большинства других катодов. Так, танталовый катод не получил применения, несмотря на то, что работа выхода электрона из тантала ниже, чем у вольфрама, и тантал обладает достаточной тугоплавкостью; это объясняется тем, что окись та тала очень трудно летуча и не может быть полностью удалена с поверхности катода даже длительным, сильным перекалом; эмиссия такого катода в начале работы будет всегда ниже нормальной и не будет оставаться постоянной во время работы прибора, а будет расти по мере испарения остатков слоя окисла с поверхности катода.

Вольфрамовый катод имеет эмиссию более устойчивую, чем сложные катоды, также и потому, что при каких-либо повреждениях поверхности катода, например окислени вольфрама и испарения окисла, простым тепловым испарением вольфрама, катодном распылении (т. е. разбивании поверхности катода ударами положительных ионов газов, попавших в прибор), под разрушенным и снятым по-

верхностным слоем катода обнаруживаются внутренние слои того же самого вольфрама; поэтому эмиссионные свойства катода не изменяются при самых разнообразных явлениях разрушения его, если, конечно, они не оказывают влияния на размеры катода, например не уменьшают сильно диаметра его и не приводят к перегоранию. В случае сложного катода всякое разрушение поверхностного слоя немедленно снижает эмиссию катода, так как под снятым, активным в смысле электронной эмиссии, поверхностным слоем обна-

Таблица 16

Тип катода	Работа выхода электрона в V	Рабочая температура в °	Эффективность в mA/W	Применяемые конструкции	Область применения
Простой вольфрам	4,54	2100—2400	4—10	Прямого накала, проволока. Прямые нити, петли, спирали	Генераторные лампы средней и большой мощности. Высоковольтные кенотроны. Рентгеновские трубки. Намерительные лампы
Торированный вольфрам	2,63	1500—1600	20—50	Прямого накала, проволока. Прямые нити, петли	Мелкие приемно-усилительные лампы и кенотроны малой мощности
Карбидированный торированный вольфрам	2,63	1700—1800	20—70	Прямого накала, проволока. Прямые нити, петли, спирали	Мощные усилительные, мелкие и средние генераторные лампы
Оксидный катод	1,0	750—850	50—200	Прямого накала, проволока, лента. Прямые нити, петли. Специальные конструкции спиралей, гофрированная лента. Косвенного накала: трубки, цилиндры, диски	Приемно-усилительные лампы, кенотроны. Мелкие генераторные лампы. Ионные приборы. Газосветные лампы
Бариевый катод	1,0—1,1	600—800	50—150	Прямого накала, проволока. Прямые нити, петли	Мелкие приемно-усилительные лампы

жается материал сердечника катода, имеющий низкие эмиссионные качества.

Вольфрамовый катод может работать в атмосфере ртутного пара и инертных газов. Эмиссия вольфрамового катода может быть снижена в три раза, если поверхность катода насыщена углеродом, образующим здесь карбид вольфрама. Это может произойти или в результате плохой очистки поверхности нити, загрязненной графитом, или от попадания паров органических веществ на нагретый катод. Углерод может быть удален с катода лишь продолжительным прокаливанием катода при повышенной температуре, причем сам катод заметно испаряется.

Благодаря наличию указанных выше свойств, в основном большой устойчивости эмиссии, вольфрамовый катод применяется для работы в особо жестких условиях, например в приборах с очень высоким анодным напряжением (десятки и сотни киловольт), как то: в генераторных лампах средней и большой мощности, рентгеновских трубках, высоковольтных выпрямителях-кенотронах или там, где от катода требуется строгое постоянство эмиссионных свойств, например в измерительных лампах. В других случаях применения вольфрамовый катод вытеснен более эко омичными сложными катодами.

Из сложных катодов наиболее важными являются торированный вольфрам с его равноудаленностью — карбидированным катодом и оксидный катод с близко стоящим к нему бариевым катодом. В табл. 15 даны основные свойства и применения важнейших типов катодов.

Глава I

ТОРИРОВАННЫЙ КАТОД

Первым из экономичных термоэлектронных катодов, получившим широкое практическое применение, является катод из торированного вольфрама. Он представляет собой типичный сложный катод, тело которого состоит из вольфрама, являющегося отличным конструктивным материалом для проволочного катода, поверхность же его путем соответствующей обработки покрывается весьма тонким слоем металлического тория, являющегося в этом катоде материалом эмиссионно-активного покрытия.

Эмиссионные качества торированного вольфрама впервые были обследованы Ленгмюром, который в 1913 г. показал, что один из сортов вольфрамовой проволоки, применявшейся в то время для нитей осветительных ламп накаливания, именно торированный вольфрам, способен после соответствующей термической обработки давать термоэлектронную эмиссию в десятки тысяч раз большую, чем чистый вольфрам при тех же температурах. В результате целого ряда исследований, проведенных с тех пор до настоящего времени, мы имеем довольно полную картину процессов, происходящих в торированном вольфраме и сопровождающихся появлением высокой

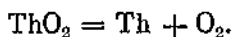
термоэлектронной эмиссии, т. е. снижением работы выхода электрона в этом случае.

В основном практически важны в настоящее время две разновидности торированного катода — чистый торированный вольфрам и карбидированный торированный вольфрам, которые и будут рассмотрены в настоящей главе. Катод из торированного молибдена, применяемый лишь в единичных случаях в ионных приборах (например выпрямители Тунгар), не является широко распространенным катодом, поэтому не выделяется отдельно.

ТОРИРОВАННЫЙ ВОЛЬФРАМ

Изготавливаемая для различных целей проволока из торированного вольфрама содержит некоторое количество (1—2%) окиси тория ThO_2 , находящейся в виде межкристалльных прослоек, разделяющих зерна или волокна вольфрама. При обычных рабочих температурах вольфрамового катода (2100—2300°) окись тория, находящаяся внутри вольфрамовой проволоки, остается устойчивой, и катод, изготовленный из такой проволоки, обладает теми же свойствами, как и катод из чистого вольфрама, так как его поверхность остается чисто вольфрамовой.

Если подвергнуть проволоку из торированного вольфрама закаливанию до температуры 2400—2500° С, то при этих температурах окись тория начинает заметно разлагаться по реакции:



В результате этой химической реакции внутри проволоки, в тех местах, где была окись тория, появляются некоторые количества кислорода и металлического тория. Кислород, являясь весьма подвижным газообразным веществом, быстро удаляется с нити в виде газа или в виде окислов вольфрама, а торий, как менее подвижный, задерживается внутри проволоки, где образуется некоторый избыток его. При этих условиях, когда торий находится выше его температуры плавления (около 1800°), он может распространяться внутри проволоки путем диффузии между кристаллами вольфрама и может выходить и на поверхность нити. Однако при таких высоких температурах скорость испарения тория настолько велика, что он не может скопиться в заметном количестве на поверхности проволоки, а сразу же испаряется, как только выходит на нее. Поэтому здесь поверхность проволоки будет также чисто вольфрамовой и, будучи сделана катодом, она при такой повышенной температуре покажет эмиссионные свойства чистого вольфрама.

Если после проведения процесса разложения окиси тория и получения в проволоке некоторого содержания металлического тория снизить температуру до 1800°, то торий не потеряет способности к диффузии, но окажется более устойчивым на поверхности проволоки, так как при такой температуре скорость испарения тория не слишком велика. При этом атомы металлического тория будут вы-

ходить на поверхность проволоки и здесь, равномерно распределяясь, покрывать ее тонким слоем тория. Ленгмюр показал, что при этом образуется слой тория, по толщине не превышающий одноатомную пленку.

Если теперь испытать эмиссионные свойства такой проволоки, на поверхности которой образовался одноатомный слой тория, то можно заметить, что ее удельная эмиссия будет значительно выше, чем у чистого вольфрамового катода при той же температуре, и что, соответственно этому, работа выхода электрона с такой поверхности будет сильно понижена по сравнению с таковой для чистого вольфрама.

Измерение работы выхода электрона для такой поверхности дает цифру 2,63 V вместо работы выхода электрона для чистого вольфрама 4,54 V и для чистого массивного тория 3,35 V. Как видно, работа выхода электрона для поверхности вольфрама, покрытой одноатомным слоем тория, оказывается даже ниже, чем работа выхода электрона для катода из сплошного тория. Это объясняется тем, что атомы тория на поверхности вольфрама оказываются несколько иными против обычного состояния (поляризованными) воздействием на них нижележащих атомов вольфрама, и поэтому и свойства их также отличаются от обычных для чистого тория.

Эмиссия полученного таким образом сложного активного катода сильно зависит от степени заполнения поверхности атомами тория и будет тем больше, чем ближе приближается покрытие к полному одноатомному покрытию, получаемому длительным переходом тория изнутри на поверхность.

Процесс образования одноатомной пленки тория на поверхности вольфрамовой проволоки, сопровождающийся ростом термоэлектронной эмиссии катода, носит название процесса активирования.

Если заставить активированный катод работать длительное время при температуре активирования (около 1800°), то торий с поверхности будет постепенно испаряться, так как при этой температуре скорость испарения его еще заметна. В первое время убыль тория из-за испарения с поверхности будет покрываться притоком новых количеств тория изнутри проволоки благодаря диффузии, но через некоторое время количество тория внутри проволоки уменьшится, и подача его изнутри уже не будет покрывать потерь на испарение.

Поэтому степень покрытия будет становиться все меньше и меньше, и эмиссия катода будет понижаться.

Следует заметить, что запас металлического тория, могущий быть полученным внутри катода путем восстановления тория из его окиси при высокой температуре, оказывается весьма малым, так как химическая реакция разложения окиси тория протекает с сравнительно небольшой скоростью, а испарение тория с нити при этом весьма велико. Опыт показывает, что таким образом может быть получено количество металлического тория, образующее запас внутри катода, не превышающее 1% содержания окиси тория в вольфраме, т. е. запас металлического тория не может быть выше, чем 0,01—0,02% веса катода. Это небольшое количество металлического тория не может

длительное время покрывать убыль тория с поверхности из-за испарения и поэтому такой торированный катод не может длительное время работать при 1800° и особенно при более высоких температурах.

Процесс активирования выгодно вести именно при температуре около 1800° , так как при температурах более высоких не удается получить полного покрытия поверхности катода торием из-за большого испарения его, а при более низких температурах процесс активирования идет очень медленно вследствие уменьшения скорости диффузии тория при понижении температуры ниже точки его плавления.

Поэтому после проведения процесса активирования при 1800° готовый катод выгодно использовать при рабочей температуре от 1500 до 1600° . При этих условиях испарение тория с поверхности становится незначительным и может не приниматься во внимание, но и диффузия его также настолько уменьшается, что не может доставлять на поверхность новых количеств металлического тория. Таким образом в этих условиях катод должен работать в течение всего срока за счет одноатомной пленки тория, полученной на поверхности во время процесса активирования, которой, если принимать во внимание лишь потери тория на испарение, должно хватить для работы катода в течение времени около 1000 час. при рабочей температуре до 1500° С. Однако, если из-за какой-либо причины слой тория на таком катоде будет поврежден (случайный сильный перекал, катодное распыление при ухудшении вакуума и высоком анодном напряжении), то эмиссия катода немедленно упадет и не сможет сама восстановиться, хотя бы внутри катода и был еще запас металлического тория. Восстановить ее можно будет, лишь проведя снова процесс активирования, а в случае малого запаса тория, оставшегося в катоде, проведя также и процесс восстановления металлического тория из оставшейся окиси.

Для получения торированного катода берут проволоку торированного вольфрама с возможно большим содержанием окиси тория (около 2%) и монтируют ее в лампу в качестве катода прямого накала в виде прямой нити или петли. Лампу откачивают обычно без прогрева нити под откачкой, производя лишь обезгаживание прогревом стекла и массивной металлической арматуры лампы. Затем в отпаянной лампе производят распыление геттера (магний, барий) прогревом в катушке высокой частоты (токамп Фуко).

Иногда эту операцию также производят под откачкой.

После этого дают катоду сильный перекал, доводя температуру его до $2400-2500^{\circ}$ на короткое время (0,5 мин.) для проведения реакции восстановления металлического тория из его окиси.

Далее следует процесс активирования, который производится около получаса при умеренном перекале катода (около 1800°). После этого накал снижают до нормального, лампу дают тренироваться в нормальном режиме работы для улучшения вакуума (жестчение), и тогда уже лампа готова.

Точный режим обработки катода для получения хорошей эмиссии должен устанавливаться для каждой новой партии нити, так как скорость активирования сильно зависит от содержания окиси то-

рия в нити и бл структуры вольфрамовой нити, которые могут изменяться от партии к партии.

Полученный активный катод имеет эффективность от 20 до 50 мА/Вт и срок службы около 1000 час. при нормальной рабочей температуре (1500—1600°). Однако такой катод, как было уже сказано выше, очень чувствителен к различным ненормальностям, могущим произойти во время работы лампы, главным образом к появлению в лампе газа при высоком анодном напряжении, причем активный слой катода сразу же сбивается полной бомбардировкой, и эмиссия катода падает. Поэтому катод из торированного вольфрама применяется только в небольших приемно-усилительных лампах, в которых не применяются высоких анодных напряжений (свыше 200—300 В) и электроды которых не нагреваются сильно во время работы и, следовательно, не выделяют больших количеств газов. Из-за такой малой устойчивости и невысокой эффективности торированный катод в настоящее время почти полностью вытеснен из области современных приемно-усилительных ламп более экономичными и устойчивыми оксидными и бариевыми катодами. Однако торированный катод сыграл большую роль в развитии электривакуумной техники, так как он был первым экономичным катодом для мелких приемных ламп. Кроме того, он был первым хорошо изученным сложным катодом, теория и практика которого нашли широкое приложение в области других сложных катодов. Наконец, в электривакуумной технике в настоящее время имеет большое значение карбидированный катод, являющийся технологической разновидностью торированного.

КАРБИДИРОВАННЫЙ КАТОД

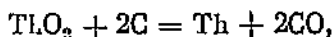
Катод из торированного вольфрама является в работе весьма неустойчивым. Причиной этой неустойчивости является, значительная скорость испарения тория с поверхности вольфрама, не позволяющая использовать катод в области температур, где торий еще подвижен и где может быть восполнена убыль его из поверхностной пленки путем диффузии изнутри, поэтому препятствует недостаточный запас металлического тория, который удастся создать в таком катode и которого нехватает на сколько-нибудь продолжительный срок службы.

Повидимому, преодолев эти трудности, можно сильно улучшить качества торированного катода в отношении устойчивости и получить экономичный катод, могущий быть использованным в более жестких условиях работы. Для этого необходимо, во-первых, каким-либо способом уменьшить скорость испарения тория с поверхности катода при температуре 1800°, и, во-вторых, увеличить выход металлического тория, остающегося в катode, при восстановлении из окиси тория, т. е. увеличить запас тория в катode.

Эти задачи и разрешены в одной из технологических разновидностей торированного катода — карбидированном катode.

Карбидированный катод представляет собой катод из торированного вольфрама, поверхностный слой которого превращен в карбид

вольфрама W_2C путем карбидирования, т. е. насыщения углеродом с образованием упомянутого химического соединения вольфрама с углеродом. Присутствие углерода (в виде карбида вольфрама) в катоде прежде всего сказывается на процессе восстановления металлического тория на окиси тория. Если в отсутствие углерода этот процесс заключается, по видимому, в тепловом разложении окиси тория на торий и кислород, то в присутствии углерода происходит при достаточно высокой температуре восстановление тория из окиси углеродом по реакции:



которая идет гораздо быстрее, чем реакция термического разложения окиси тория при тех же температурах. Поэтому здесь удается почти нацело превратить окись тория в металлический торий и создать запас последнего во много раз больший, чем в обычном торированном вольфраме, при том же содержании окиси тория в исходной проволоке.

Получаемая окись углерода может быть удалена подобно другим газам, выделяющимся в процессе изготовления лампы из ее armатуры (откачка насосами или поглощение геттером).

При последующем активировании торий также оказывается на поверхности, но не чистого вольфрама, а его карбида, так как последний составляет в этом случае поверхностный слой катода. При этом оказывается, что торий держится прочнее на карбиде вольфрама, чем на чистом вольфраме. Так, скорость испарения тория с карбида вольфрама в несколько раз меньше, чем скорость испарения тория с чистого вольфрама при той же температуре.

Благодаря этим обстоятельствам для карбидированного катода может быть выбрана рабочая температура порядка 1750° , т. е. значительно более высокая, чем для обычного торированного вольфрама. При этой температуре диффузия тория изнутри на поверхность еще имеет место и, таким образом, в случае повреждения слоя на поверхности оголенные места быстро заполняются атомами тория, приходящими изнутри благодаря диффузии. Благодаря уменьшенной скорости испарения тория потери его на испарение малы, а большой запас металлического тория внутри катода достаточно велик, чтобы поддерживать надлежащее покрытие поверхности в течение достаточно продолжительного времени работы лампы.

Процесс изготовления карбидированного катода начинается с монтажа на ножку лампы нити из обычного торированного вольфрама с возможно большим содержанием окиси тория. Карбидирование нити никогда не приводится до монтажа катода, так как при карбидировании нить получает довольно сильную хрупкость, что затрудняет обращение с ней.

Смонтированную нить далее подвергают процессу карбидирования. Принцип карбидирования здесь состоит в прокаливании нити в атмосфере, содержащей углеводород в газообразном или паровом состоянии. При достаточно высокой температуре вольфрамовой нити (порядка 1600°) происходит разложение углеводорода, и

образующийся углерод соединяется с вольфрамом нити с образованием карбида вольфрама W_2C . По мере продолжения этого процесса углерод проникает в вольфрам все далее и далее, и в конце концов вся нить может превратиться в карбид вольфрама. Однако, из-за сильной хрупкости нити в этом случае карбидирование никогда не доводят до конца, а останавливаются на определенной степени карбидирования, которая обеспечивала бы, с одной стороны, наличие в нити достаточного количества углерода, чтобы произвести желаемый эффект, а с другой стороны, не увеличивала бы сильно хрупкость нити. Считают, что для этого достаточно ввести в нить количество углерода, составляющее около 0,5% веса самой нити. Поэтому условия карбидирования и его длительность должны строго регулироваться. Часто здесь прибегают к методу намерения электрического сопротивления нити, так как оно значительно увеличивается по мере возрастания количества углерода, введенного в нить, заканчивая карбидирование по достижении определенной величины сопротивления нити.

В качестве углеводородов, в парах которых производится карбидирование, берут бензин, бензол, нафталин и т. п.

Карбидирование нити производят или до запаковки ножки в колбу, помещая ножку под колпак, наполненный парами углеводорода, или в уже заваренной лампе, на откачной системе, также наполненной парами углеводорода. Процесс карбидирования производится путем накаливания катода электрическим током.

После карбидирования лампа идет на обычные операции откачки, обезгаживания стекла, прогрева внутренней арматуры токами высокой частоты, накала катода, причем само активирование иногда производится на откачной системе распыления геттера. В отпаянной лампе также производится прокаливание катода (для окончательного активирования) и выдержка при нормальном рабочем режиме (для окончательной тренировки — жестчения).

Карбидированный катод благодаря значительной устойчивости в отношении перекалов и действия не очень сильной ионной бомбардировки применяется в настоящее время для генераторных ламп малой и средней мощности, в которых анодное напряжение может достигать нескольких киловольт, а также для мощных усилительных ламп. Из этих областей карбидированный катод вытеснил в настоящее время вольфрамовый катод, так как он обладает значительно большей эффективностью (до 70 mA/W). Эмиссионная способность карбидированного катода несколько выше, чем обычного торированного, благодаря несколько высшей рабочей температуре, хотя работа выхода электрона у обоих этих катодов одинакова. Срок службы карбидированного катода нормально составляет 500—1000 час., в некоторых случаях достигая 3000 час. При изготовлении приборов с карбидированным катодом необходимо применение хорошего геттера, например бария, так как при ухудшении вакуума этот катод оказывается все же менее стойким, чем чисто вольфрамовый.

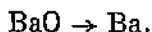
ОКСИДНЫЙ КАТОД

Венелът в 1904 г. впервые обнаружил повышение термоэлектронной эмиссии металлических проволок, на поверхность которых были нанесены окислы некоторых металлов. Им же было выяснено, что наибольший эффект здесь дают окислы щелочноземельных металлов, особенно окись бария. С тех пор оксидным катодом на практике называют катод, имеющий металлический сердечник, покрытый слоем, содержащим окись бария.

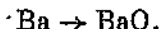
Дальнейшие исследования в этой области показали, что оксидный катод становится активным в смысле термоэлектронной эмиссии лишь после определенной термической и электрической обработки. Было установлено, что для того, чтобы эмиссионные свойства катода были высокими, необходимо, чтобы в поверхностном слое на металлическом сердечнике кроме окиси бария содержалось бы также некоторое количество металлического бария. Таким образом активированным оксидным катодом является катод, состоящий из металлического сердечника, на котором находится слой, содержащий окись бария и металлический барий.

Работа выхода электрона из такого слоя, содержащего окись бария и металлический барий, весьма мала и составляет только 1 В, в то время как работа выхода электрона из чистой окиси бария равна 3,4 В, а из чистого металлического бария 2,4 В. Здесь опять мы видим картину, подобную тому, что видели уже в случае тория на вольфраме. Оказывается невыгодным делать катод из чистого тория или бария, так как слой тория на вольфраме и слой, содержащий окись бария и барий вместе, имеют работу выхода электрона ниже, чем чистые торий и барий, соответственно.

Способы получения такого активного слоя на металлическом сердечнике могут быть различны, однако можно указать на два принципиально противоположные метода, оба получившие практическое осуществление. Первый метод состоит в том, что за исходное вещество берется окись бария, которая далее частично переводится в металлический барий. Таким образом сущностью этого метода будет процесс восстановления бария из окиси бария, выражаемый схемой:



Второй метод, прямо противоположный первому, состоит в том, что за исходное вещество берется металлический барий, который наносится на поверхность катода и здесь подвергается частичному переводу в окись бария. Сущность же этого метода заключается в окислении бария до окиси бария, что может быть выражено схемой:



В результате обоих методов получается принципиально то же самое: активный слой, состоящий из окиси бария и металлического

бария, имеющий работу выхода электрона около 1 В. Однако методы осуществления настолько различны, что катоды, получаемые при помощи их, носят различные названия. Катоды, получаемые первым методом, т. е. с применением окиси бария в качестве исходного вещества, называются оксидными катодами, катоды же, получаемые вторым методом, т. е. из металлического бария, носят название бариевых.

Несмотря на принципиальное сходство, технология этих двух типов катодов настолько различна, что рассмотрение бариевых катодов выделено в отдельную главу, а в настоящей главе будут рассмотрены только собственно оксидные катоды.

Как видно, процесс изготовления оксидного катода должен разделяться на следующие этапы: 1) подготовка сердечника; 2) нанесение слоя, содержащего окись бария, на сердечник; 3) активирование слоя, т. е. получение в нем металлического бария из окиси бария.

Ввиду того что все современные методы технологии оксидного катода имеют целью облегчить процесс активирования его, целесообразно рассмотреть сначала теоретически возможные методы активирования оксидного катода.

ТЕОРИИ АКТИВИРОВАНИЯ ОКСИДНОГО КАТОДА

В различное время было предложено большое число разнообразных теорий процесса активирования оксидного катода, из которых мы здесь рассмотрим несколько, представляющих интерес с точки зрения выяснения механизма работы оксидного катода или имеющих практический интерес.

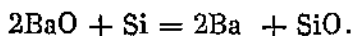
Процесс активирования оксидного катода заключается в получении в оксидном слое катода из окиси бария некоторого количества металлического бария; таким образом теория активирования оксидного катода должна давать механизм процесса восстановления металлического бария из окиси бария.

Наиболее простым является предположение, что восстановление металлического бария из его окиси совершается под влиянием нагревания катода до высокой температуры, т. е. в результате термического разложения (диссоциации) окиси бария, совершенно подобно восстановлению тория из окиси в торированном вольфраме. Эта теория, выдвинутая давно, находила себе защитников до последнего времени. Однако она не может считаться сколько-нибудь правдоподобной, так как теоретические подсчеты показывают, что даже при самых высоких температурах, до которых нагревается оксидный катод во время его изготовления (порядка 1300°), количества металлического бария, которые могут получиться из окиси бария в силу чисто термического разложения последней, крайне малы и не могут приниматься в расчет. Происходящее же иногда активирование оксидного слоя при простом прокаливании катода до высокой температуры очень сильно зависит от материала сердечника, на котором нанесен слой окиси бария, и от примесей в этом материале. Практически можно считать, что оксидный катод не может быть удовлетворительно акти-

вирован при помощи лишь процесса чисто термического разложения окиси бария.

Другим методом ведения процесса активирования будет получение металлического бария из окиси бария, находящейся в покрытии катода, при помощи восстановления каким-либо энергичным восстановителем. Здесь восстановление совершается в результате химической реакции обмена при отнятии кислорода окиси бария восстановителем, т. е. подобно процессу восстановления металлического тория из окиси тория в карбидированном торированном вольфраме, где восстановителем служит углерод. Восстановление металлического бария из окиси бария может быть произведено при достаточно высокой температуре при помощи реакции между окисью бария и одним из таких веществ, как кремний Si, титан Ti, алюминий Al, и т. п., достаточно энергично отнимающих кислород.

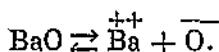
Химическая реакция восстановления металлического бария из окиси бария при помощи кремния может быть написана следующим образом:



Известно, что эта реакция происходит достаточно энергично при температуре 1100° и выше. Этот метод может быть с успехом осуществлен введением в катод (например в материал сердечника) соответствующих добавок указанных выше восстановителей; в небольшой же степени такое химическое активирование всегда происходит в оксидных катодах за счет небольшого количества разнообразных примесей, всегда содержащихся в сердечнике катода и в самом оксидном слое.

Еще одним, весьма важным методом активирования оксидного катода является так называемое электролитическое активирование, т. е. получение металлического бария из окиси бария, путем разложения последней при помощи процесса электролиза (рис. 100).

Окись бария BaO является твердым веществом и при обычной температуре почти не проводит электрический ток. При нагревании ее сопротивление падает и при 900° и выше проводимость становится значительной. При этом окись бария становится проводником второго рода — электролитом. Молекулы окиси бария состоят из ионов бария и кислорода, и может происходить электролитическая диссоциация ее:



При высокой температуре ионы становятся более свободными и получают возможность двигаться под влиянием приложенного электрического поля. Ионы бария $\overset{++}{\text{Ba}}$, как катионы, будут двигаться в сторону катода, достигая которого, они будут разряжаться и переходить в нейтральные атомы металлического бария Ba, а ионы кислорода $\overset{-}{\text{O}}$, как анионы, будут двигаться в сторону анода и, разряжаясь там, переходить в нейтральные атомы кислорода O и его молекулы O₂.

Рассмотрим теперь, как будет протекать этот процесс в слое окиси бария на оксидном катоде.

Слой окиси бария, подлежащий активированию, лежит здесь на металлическом сердечнике, который мы представим себе как отрицательный электрод при электролизе; в качестве положительного электрода — анода — при электролизе представим себе какой-либо проводник, касающийся внешней поверхности оксидного слоя.

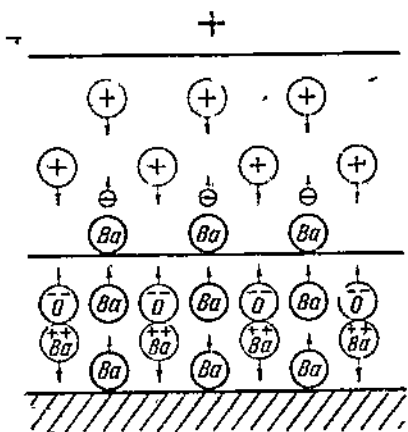


Рис. 100. Схема электролитического активирования оксидного катода.

Положим также, что наш катод помещен в среду, где нет газов, могущих соединиться с металлическим барием, и что он нагрет до температуры, при которой окись бария представляет собой проводник электрического тока. При пропускании электрического тока в указанном направлении он будет проходить через слой окиси бария, лежащей на сердечнике катода, и производить в нем электролиз. Ионы бария будут двигаться к поверхности сердечника и, разрядившись здесь, давать накопление металлического бария на границе оксидного слоя и сердечника. Ионы кислорода пойдут на внешнюю поверхность оксидного слоя, откуда, разрядившись, будут удаляться в виде газообразного кислорода. Таким образом в оксидном слое катода будет накапливаться некоторое количество металлического бария, первоначальным местом выделения которого является поверхность сердечника катода под оксидным слоем. Под влиянием диффузии, скорость которой для бария при температурах порядка 900° должна быть значительна, нейтральные атомы бария с поверхности сердечника будут двигаться к внешней поверхности оксидного слоя, постепенно насыщая его барием. Кроме того, нужно учесть, что при электролизе, особенно твердых тел, выделение металла на катоде обычно не бывает равномерным, и в некоторых местах появляются наросты (дендриты), которыми быстро прорастает электролит. Такие дендриты, несомненно, образуются и в нашем случае, в слое окиси бария и будут способствовать проникновению бария внутрь оксидного слоя и на его внешнюю поверхность. По мере насыщения оксидного слоя барием последний начинает в нем играть роль проводника электрического тока; таким образом электролиз оставшейся окиси бария уменьшается и даже почти прекращается.

Такой катод, имеющий оксидный слой, насыщенный металлическим барием, становится уже активным в отношении термоэлектронной эмиссии, так как работа выхода электрона здесь составляет после такого активирования всего 1 V.

Существуют две точки зрения на то, каким образом должен быть насыщен барием оксидный слой, чтобы иметь малую работу выхода электрона. По одной из них (Эспе, Беккер) барий для этого обязательно должен выйти на внешнюю поверхность оксидного слоя и образовать одноатомную пленку на поверхности окиси бария. По другой (Лаури) достаточно, если насыщен барием будет лишь нижний слой окиси бария, прилегающий к сердечнику; электроны будут испускаться этим слоем, проходить сквозь поры и выпележающих слоев оксида и выходить наружу. Каждая из этих точек зрения имеет подтверждающие ее факты. Так, вторая точка зрения объясняет факт снижения эмиссии оксидного катода, если оксидный слой является плотным, сцепившимся и непористым, потому что при этом, согласно изложенному выше, электроны, испускаемые нижним слоем, прилегающим к сердечнику, не могут пройти сквозь выпележающие слои оксида.

При нашем рассмотрении мы принимали, что во время процесса электролитического активирования внешняя поверхность оксидного слоя на катоде находится в соприкосновении с проводником электрического тока. На самом деле конструкции катодов не позволяют иметь такого контакта во время работы прибора. Однако его можно осуществить на время активирования, производя последнее не при наличии совершенного вакуума в приборе (в этом случае между неактивным еще катодом и другим электродом лампы, например анодом, не может проходить электрический ток), а при наличии в нем некоторого давления газа, не действующего сильно на появляющийся в катоде при активировании металлический барий. Такими газами могут являться окись углерода, углекислый газ, инертные газы, пары ртути и пр.; наоборот, такие газы, как кислород, водной пар, будут мешать активированию. Давление газа весьма важно для процесса электролитического активирования, так как, с одной стороны, оно должно быть достаточно велико, чтобы обеспечить проводимость пространства между катодом и анодом, а с другой стороны, не слишком велико, чтобы не вызвать концентрированного дугового разряда, при появлении которого происходит разрушение (проплавление) не только оксидного слоя, а и сердечника катода. Газ, который служит проводником, соединяющим поверхность катода с анодом прибора во время активирования, может быть легко удален из прибора тем или иным способом после окончания активирования катода.

Кроме указанных здесь способов активирования оксидного катода путем получения металлического бария в нем за счет находящейся в оксидном слое окиси бария, предложены способы введения бария в слой окиси из внешнего источника. Таковы, например, способы применения сердечника катода из сплава, содержащего металлический барий, который проникает в оксидный слой, лежащий на поверхности сердечника, и тем самым его активизирует; применения добавок вещества, дающего барий при нагревании, в оксидный слой, например азиды бария, а также воздействие парами бария на оксидный катод, причем часть бария из паров осаждается на оксидный

слой и активирует его. Однако эти способы по ряду причин в настоящее время не имеют большого значения.

ТЕХНОЛОГИЯ ОКСИДНОГО КАТОДА

Технология оксидного катода может быть разделена на ряд вопросов, а именно: материал сердечника, состав покрытия, методика покрытия и обработка катода в приборе (обезгаживание, активирование, тренировка).

Материал сердечника. В качестве материала сердечника оксидного катода всегда выбирается металл, так как здесь требуется хорошая электропроводность и высокие механические и технологические свойства. Металл должен быть достаточно тугоплавким, чтобы выдерживать температуру, до которой катод нагревается во время процесса его приготовления, активирования и работы, т. е. в большинстве случаев температуру порядка 1200°C . То же относится к испаряемости материала сердечника, которая должна быть по возможности мала.

Во многих случаях, особенно при применении катодов в виде тонких нитей и лент, которые должны работать в натянутом состоянии, важна механическая прочность материала сердечника.

Важно иметь материал сердечника как можно менее поддающимся химическим воздействиям во время процесса приготовления и активирования катода, как то: окислению, реакциям с окисью бария и пр. Однако во многих случаях, как уже было указано выше, желательно иметь в составе сердечника небольшие количества веществ, могущих вступать в химические реакции с окисью бария с выделением металлического бария и тем самым способствующих активированию катода (например кремния, титана и пр.).

Прежде в качестве материала сердечника оксидных катодов применялась платина или сплавы ее с придиом, как вещества в высшей степени химически стойкие и высоко тугоплавкие, однако по причине дороговизны в настоящее время платина для этой цели не применяется, а заменена никелем и его сплавами, дающими не худший результат. Вольфрам, молибден и тантал почти не применяются для этой цели, так как сильно реагируют с окисью бария, особенно в атмосфере кислорода и газов, содержащих кислород — H_2O , CO_2 , в процессе приготовления и активирования катода.

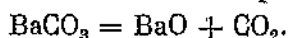
Если желают применить какой-либо из этих металлов в качестве сердечника, то необходимо покрыть его защитным слоем, например никеля, платины и т. п.

Никель по большинству своих свойств удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалу сердечника; недостатком его является лишь малая прочность, особенно в нагретом состоянии, что особенно неприятно при катодах в виде тонких нитей. Состав никеля весьма важен; некоторые примеси являются здесь нежелательными; таковы марганец и железо, в присутствии которых эмиссия катода снижается, другие могут быть даже полезными в небольших количествах, как то: титан, кремний, алюминий. Поэтому для сердечников оксид-

ных катодов должен применяться никель специального сорта, удовлетворяющий этим требованиям.

Из сплавов никеля здесь в некоторых случаях применяется копель, представляющий собой сплав 72% Ni, 18% Co, 7% Fe и 3% Ti, имеющий высокую механическую прочность в нагретом состоянии, высокое электрическое сопротивление и содержащий титан, повышающий эмиссионные свойства катода.

Состав покрытия. Оксидное покрытие должно содержать окись бария. Однако обращение с этим веществом на воздухе крайне нежелательно, так как окись бария жадно поглощает влагу, переходя в гидрат окиси бария $Ba(OH)_2$ при большом увеличении объема. Таким образом, если сразу на катод нанести слой, содержащий окись бария, то уже после кратковременного хранения на воздухе (20—30 мин.) этот слой разбухает, теряет свою прочность и осыпается с катода. Поэтому непосредственно окись бария наносят на катод лишь в очень редких случаях, а обычно в практике изготовления оксидных катодов наносят на катод такое соединение бария, из которого легко получается окись бария, например путем прокаливании в вакууме. В качестве такого соединения берется углекислый барий, представляющий собой негигроскопичное и нерастворимое в воде вещество, которое, будучи нагрето в вакууме до температуры выше $1000^\circ C$, переходит в окись бария по химической реакции:

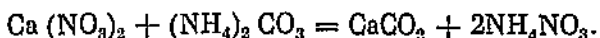
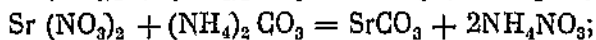
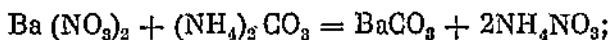


Но покрытие, состоящее из одного углекислого бария, не применяется, так как катоды, изготовленные таким способом, дают низкую эмиссию. Это, по видимому, объясняется тем, что углекислый барий при нагревании сильно спекается и даже сплавляется, в результате чего оксидный слой получается плотным, не пористым и, как всегда в подобном случае, не обладает высокой эмиссионной способностью. Для того чтобы избежать этого, к углекислому барию добавляют углекислого стронция, а иногда и углекислого кальция, которые, разлагаясь при нагревании в вакууме ранее, чем углекислый барий, дают в оксидном слое свои весьма тугоплавкие окислы, которые, по видимому, мешают спеканию. Фактически при добавке 30—50% названных углекислых солей к углекислому барию в оксидном покрытии получается катод с высокой эмиссионной способностью. Окислы стронция SrO и кальция CaO , получающиеся в оксидном слое после разложения их углекислых солей прокаливанием в вакууме, по видимому, также уменьшают испаряемость оксидного слоя и поэтому обеспечивают больший срок службы катода.

Очень важно, чтобы все составные части оксидного покрытия были хорошо перемешаны. Поэтому часто пользуются способом одновременного получения (осаждения) углекислых солей бария, стронция или кальция. При этом получают смесь, в которой не имеется отдельных зерен каждой из этих солей, а каждое зерно которой состоит из молекул углекислых солей, составляющих смесь. Ввиду того что здесь к углекислым солям щелочноземельных металлов предъявляются особые требования как в отношении их физической структуры (тон-

кое совершенное перемешивание), так и в отношении химической чистоты, в электровакуумном производстве для производства оксидных масс в большинстве случаев не пользуются обычными техническими продуктами, а изготовляют смеси углекислых солей при помощи специальных методов.

Одним из таких способов является совместное осаждение смеси углекислых солей бария, стронция и кальция из раствора их азотно-кислых солей при помощи углекислого аммония по химическим реакциям:



После промывки и высушивания такая смесь представляет собой белый порошок.

Для удобства нанесения углекислых солей на катод из них готовят оксидную массу. Оксидная масса, как правило, состоит в основном из трех составных частей — оксидных солей, жидкости, в которой они разведены, и связующего вещества — биндера, скрепляющего слой углекислых солей после высыхания жидкости.

В качестве жидкости для разведения оксидных масс, можно брать воду, спирт, сложные эфиры (амилацетат, этилоксалат и т. п.).

В качестве биндера берутся вещества, хорошо растворяющиеся в жидкости, в которой разводится паста (сами углекислые соли бария, стронция и кальция нерастворимы заметно ни в одной из них).

Так, для оксидных масс, разводимых на воде, в качестве биндера, берется часто азотистокислый или азотнокислый барий. Для оксидных масс, разведенных в органических растворителях, биндером служит нитроклетчатка.

Все вещества, которые входят в состав оксидной массы, должны браться возможно более чистыми, так как иногда даже ничтожные загрязнения в оксидном слое сильно снижают его эмиссионную способность. В количественных соотношениях составных частей оксидной массы также следует строго придерживаться определенных пропорций, выработанных на основании опыта. Так, в большинстве случаев углекислый барий и стронций берутся в равных весовых количествах. Количество углекислого кальция, если таковой применяется, не превышает 15—20%. Как правило, содержание углекислого бария в смешанных углекислых солях составляет около 50% по весу. Количество неорганического биндера (бариевые соли) составляет около 10% веса углекислых солей, а органического (нитроклетчатка) от 1,5 до 2% веса жидкости, в которой разведена масса.

Составные части оксидной массы отweighиваются в нужных количествах и помещаются в фарфоровый барабан шаровой мельницы, где размалываются в течение нескольких часов, причем хорошо смешиваются. После этого масса готова для покрытия ею катодов.

В качестве примера можно привести следующий рецепт и способ приготовления оксидной массы: 200 г оксидных солей, состоящих из 50% углекислого бария, 30% углекислого стронция и 20% углекислого кальция по весу, смешиваются в фарфоровом барабане с 180 г воды и 16 г азотистокислого бария, $Ba(NO_2)_2$ и перемалываются в течение 4 часов. Получаемая масса имеет вид сметаны и легко может быть нанесена на поверхность катодов.

Массы изготавливаются различной консистенции в зависимости от того, для какого способа покрытия они предназначены; в зависимости от этого же выбирается жидкость — трудно испаряющаяся вода или легче летучие органические растворители.

Способы покрытия. Покрытие катодов оксидным слоем может быть произведено различными способами.

Наиболее простым является обмакивание катода в оксидную массу, стекание или стряхивание избытка массы и подсушка образовавшегося слоя. Этот способ удобен для некоторых типов катодов закрытых конструкций, где другие способы неприемлемы; однако он обладает существенными недостатками, из которых важнейший — неравномерность покрытия на различных частях поверхности катода и наличие натеков; кроме того, таким способом нельзя покрывать катоды сложных конструкций, имеющие части, которые не должны быть покрыты оксидной массой. При этом способе может применяться как водная, так и безводная оксидная масса.

Другим, также весьма простым способом покрытия является намазывание вручную при помощи кисточки. Однако и при этом способе получается не вполне однородное покрытие. Кроме того, этот способ малопроизводителен, поэтому он в настоящее время почти нигде не применяется.

Несколько более совершенным способом является механическое намазывание, которое применяется в настоящее время для непрерывного покрытия оксидным слоем проволок и лент. Эта операция производится на станке (рис. 101), состоящем из размоточного при-

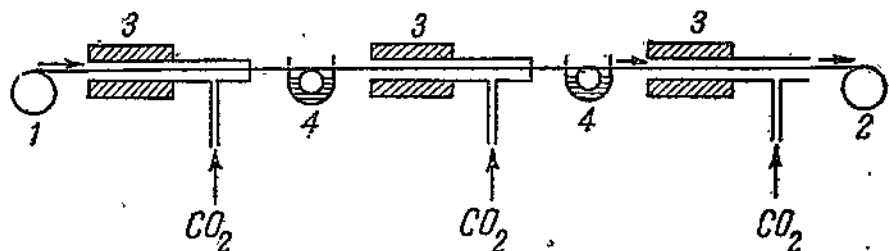


Рис. 101. Схема станка для непрерывного нанесения оксидного слоя на нить:

1—размоточная катушка, 2—намоточная катушка, 3—печи, 4—ванночки с оксидной массой и намазывающими роликами.

способления, печи предварительного обжига, ванночек с намазывающими роликами, закрепительных печей после каждой ванночки и намоточного приспособления. Нить или лента сматывается с катушки, установленной на размоточном приспособлении, поступает в первую

печь, где слегка окисляется при прогреве на воздухе до температуры красного каления. Далее нить или лента входит в ванночку, где на нее намазывается роликом слой оксидной массы, после чего следует прогрев в закрепительной печи, где жидкость, на которой была разведена оксидная масса, испаряется, и слой приобретает прочность от действия биндера. Операция покрытия повторяется нужное число раз до получения оксидного слоя должной толщины (рис. 102, 103), для чего на станке устанавливаются последовательно несколько ванночек с печами после каждой из них.

При покрытии на таком станке обычно применяется водная оксидная масса. При закреплении слоя в печах после нанесения сна-

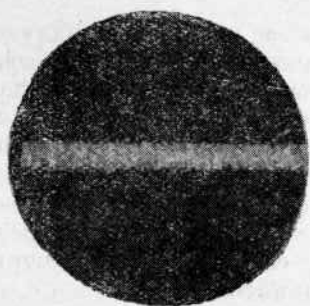


Рис. 102. Микрофотография оксидной нити. Нормальный слой.

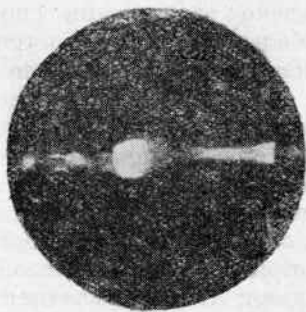


Рис. 103. Микрофотография оксидной нити. Сплавленный оксидный слой. Низкая эмиссия.

чала испаряется влага, затем бариевая соль, служащая биндером $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2]$, плавится и начинает разлагаться, давая свободную окись бария. Так как присутствие последней в оксидном слое по причинам, указанным выше, является нежелательным, то в закрепительные печи продувают углекислый газ, который соединяется с окисью бария, образуя углекислый барий; кроме того, в присутствии CO_2 не идут реакции разложения углекислых солей щелочноземельных металлов, из которых состоит большая часть оксидной массы. Таким образом слой оказывается сцементированным тем же углекислым барием, из которого в основном и состоит сам нанесенный слой. Иногда для достижения большей прочности нити или ленты, покрытой оксидным слоем, поверхность ее покрывают лаком (например нитролаком), нанося его в такой же ванночке, как и оксидную массу, и закрепляя просушиванием в печи при небольшом подогреве.

На одном из типов таких станков применяется следующий режим покрытия нити: температура в первой печи 700° , температура в печах закрепления 800° , скорость прохождения нити около $1,5 \text{ м/мин}$; полное покрытие наносится на четырех ванночках с закрепительными печами, поставленных последовательно, за которыми идет ванночка с лаком и сушильная печь с температурой около 100° .

Во время нанесения и после его нить обязательно контролируется на толщину оксидного покрытия микроскопически или при помощи взвешивания. Нить или лента, покрытая таким образом, получается в виде длинных отрезков, намотанных на катушки. Чтобы монтировать ее в качестве катода в лампу, необходимо предварительно сформовать ее в большинстве случаев в виде петли и зачистить оксидное покрытие в местах закрепления (приварки) нити к электродам, подводящим ток накала. Эту операцию зачистки наиболее рационально производить на особых станках так, чтобы на монтаж поступала уже зачищенная и сформованная нить.

Этот способ механического намазывания применим лишь для покрытия нитей и лент, но не катодов иной формы, поэтому для покрытия оксидным слоем так называемых подогревных катодов в виде трубочек применяется иной способ, в большинстве случаев опрыскивание.

При этом способе катоды укладываются в разъемную рамку, которая закрывает верхнюю и нижнюю части катода, обыкновенно не покрываемые оксидным слоем, а средняя часть трубки катода остается открытой. Рамка с катодами, помещенная в вытяжной шкаф, опрыскивается из пульверизатора легко сохнущей оксидной массой (обычно для этой цели берутся оксидные массы на неводных, органических растворителях). Опрыскивание производится таким образом, чтобы вся открытая поверхность катода была покрыта совершенно равномерным слоем оксида, для чего при опрыскивании рамку поворачивают под различными углами к пульверизатору.

В зависимости от легкости высыхания жидкости, на которой разведена оксидная масса, давления воздуха, подаваемого в пульверизатор, расстояния от пульверизатора до катодов и прочих факторов структура оксидного покрытия может меняться от совершенно гладкой до грубо шероховатой, пористой (рис. 104). Структура покрытия выбирается в зависимости от требований к катоду в данном типе лампы. Как правило, шероховатая структура оксидного покрытия способствует повышению электронной эмиссии катода, гладкое же покрытие имеет преимущество в отношении более равномерного распределения эмиссии по поверхности катода.

После опрыскивания рамку с катодами ставят в сушильный шкаф, где покрытие полностью высыхает, после этого производится проверка веса покрытия, и готовые катоды вынимаются из рамки.

Прочность покрытия на таком катоде объясняется исключительно склеивающим действием нитроклетчатки, входящей в состав неводной оксидной массы.

Из других способов нанесения необходимо отметить так называемый катафорезный способ, который заключается в осаждении электри-

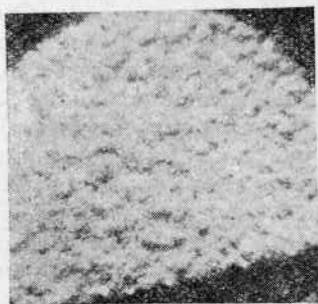


Рис. 104. Микроструктура оксидного покрытия на катоде нонного прибора. Шероховатый слой.

ческим током на катоде оксидного слоя из массы, представляющей суспензию оксидных солей в какой-либо органической жидкости.

Откачка и активирование. Готовый катод монтируют в лампу, последнюю заваривают в колбу и откачивают. Откачка ведется обычным путем на карусельных откачных машинах (автоматах откачки). Лишь для крупных приборов применяется индивидуальная откачка на стационарных вакуумных системах. При откачке на автомате после откачки воздуха насосом прогревают стекло для обезгаживания, затем дают накал на катод. При этом, во-первых, разлагается нитроклетчатка, присутствующая в оксидном покрытии. Нормально при разложении нитроклетчатки должны выделяться лишь газообразные вещества; однако при слишком большом количестве ее в покрытии катода она оставляет после разложения заметные количества золы, а иногда может разлагаться с выделением углерода на поверхности катода, что в обоих случаях ведет к резкому снижению эмиссии катода.

При более высоких температурах (порядка 1000°) идет разложение углекислых солей оксидного покрытия в вакууме с образованием больших количеств углекислого газа по реакции, например $\text{BaCO}_3 = \text{BaO} + \text{CO}_2$ (подобно этому и для углекислых стронция и кальция). Углекислый газ должен быстро откачиваться насосами, так как иначе при долгом прокаливании при высоких температурах оксидный слой может спечься, потерять пористость и оказаться имеющим малую электронную эмиссию. Кроме углекислого газа в лампе в это время могут выделяться и другие газы, например водяной пар, оказывающий очень вредное влияние на свойства оксидного катода, поэтому для получения хорошей эмиссии катода стеклянные части и металлические электроды лампы должны быть хорошо обезгажены перед тем, как катод будет совершенно обезгажен и активирован.

Иногда для сокращения времени обезгаживания включают накал катода еще на последних позициях, находящихся под печью, для прогрева стекла. По выходе лампы из-под печи, одновременно с повышением накала катода начинают прогрев арматуры лампы (главным образом анода) катушками высокой частоты, опускающимися на лампу, пока она стоит на соответствующей позиции автомата откачки. При этом можно от позиции к позиции регулировать как силу прогрева, выбирая катушки с подходящим числом витков, так и место наибольшего прогрева, опуская катушку до различного уровня. Особенное значение имеет хорошее обезгаживание анода с карбонизованной поверхностью. После хорошего обезгаживания арматуры и катода в лампе создается довольно хороший вакуум, который, однако, еще недостаточно высок для нормальной работы лампы и должен быть улучшен действием соответствующего геттера. Для этого на последних позициях автомата откачки нагревают при помощи катушек высокой частоты, соответствующей формы и определенным образом расположенных, держатель геттера и испаряют (распыляют) последний. Применяемый здесь бариевый геттер при испарении поглощает остатки газа и осаждается на более холодные

стенки колбы в виде зеркала. Иногда при этом наблюдается яркое свечение внутри лампы, происходящее из-за ионизации бариевого пара в поле высокой частоты.

Более редко применяется приложение положительного напряжения на электроды лампы (анод, сетки) во время процесса откачки на откачной машине. К этому прибегают лишь в тех случаях, когда активирование катода затруднено.

После проведения всех операций, связанных с откачкой, обезгаживанием деталей и испарением геттера, производимых на откачной машине, лампа откачивается.

Очень часто уже в этот момент катод лампы имеет достаточную электронную эмиссию, т. е. является активированным. Это активирование происходит на откачке частично благодаря появлению металлического бария в покрытии катода за счет реакций между окисью бария и примесями в сердечнике катода при высоких температурах, до которых нагревается катод во время обезгаживания, частично из-за бомбардировки поверхности катода ионами в поле высокой частоты во время прогрева обмотки катушки. Кроме того, здесь может сказываться попадание бария на поверхность катода при испарении геттера, причем последний в некоторых случаях даже располагают таким образом, чтобы пар бария мог достигнуть катода.

При приложении анодного напряжения на откачке, естественно, происходят процессы, связанные с электролитическим активированием катода.

Однако никогда лампу в таком состоянии, даже с хорошей электронной эмиссией катода непосредственно после откачки, не считают уже вполне готовой. Откачанную лампу подвергают процессу активирования и тренировки для проверки устойчивости электронной эмиссии катода, повышения ее у ламп с неуспешным активированием катодом и, наконец, для улучшения вакуума (жестчения) и выдержки некоторое время лампы в рабочем режиме перед окончательным испытанием.

При активировании вначале дают катоду сильный перекал против нормального (на 75—100% по напряжению) на короткое время при приложении положительного напряжения на анод и сетки. Для ограничения тока, могущего достигнуть в этих условиях большого значения, в цепь анода и сеток ставят сопротивления (буфера) в виде осветительных ламп накаливания. Эта мера предохраняет лампу от возникновения дугового разряда, из-за выделяющегося при перекале катода газа, а также не позволяет чрезмерно раскаляться электродам (аноду-сеткам), что может повести к их расплавлению. В случае появления в лампе дугового разряда катод обычно выводится из строя в результате проплавления оксидного слоя, а иногда и самого сердечника катода. Во время такого перекала оксидный слой может дополнительно активироваться за счет получения в нем бария при химической реакции между окисью бария и примесями в сердечнике (например кремнием). Затем накал катода снижают, не выключая анодного напряжения, и оставляют так лампу на некоторое время (около 30 мин.). Сначала в лампе происходит газовый разряд,

а затем по мере поглощения газа зеркалом распыленного геттера в лампе получается высокий вакуум (жестчение), свечение газа исчезает, и лампа приходит в свое нормальное рабочее состояние.

Во время этого процесса кроме химического активирования катода, указанного выше, несомненно, происходит электролитическое активирование оксидного слоя при наличии газового разряда в лампе.

При откачке металлических ламп с оксидным катодом катод труднее активируется во время откачки из-за большого количества выделяющихся газов и отсутствия прогрева арматуры в поле высокой частоты, поэтому здесь необходимо больше обращать внимание на активирование катода лампы после откачки (на щите).

Оксидные катоды в газовых приборах также сначала хорошо обезгаживаются в высоком вакууме. Затем, после наполнения прибора газом или ртутным паром, подают напряжение на анод прибора и активируют оксидный слой при помощи газового разряда.

Свойства и применение оксидного катода. Хорошо активированный оксидный катод обладает высокой эмиссионной способностью, позволяющей получать достаточную удельную электронную эмиссию и эффективность при сравнительно низких рабочих температурах. Обычной рабочей температурой оксидных катодов можно считать $750-850^{\circ}\text{C}$, причем у катодов с косвенным подогревом она, как правило, выбирается ниже, чем у оксидных нитей прямого накала и катодов полных приборов.

Эффективность оксидного катода сильно зависит от его конструкции, которой определяется степень использования нагретой поверхности (рабочая поверхность катода), а также потери тепла за счет теплопроводности в местах крепления катода. В случае катодов косвенного накала, где имеются большие потери тепла по этим причинам, эффективность невысока — обычно порядка 50 mA/W или даже ниже; катоды же в виде тонких нитей могут давать эффективность свыше 200 mA/W .

Срок службы оксидного катода сильно зависит от условий работы его в приборе. Повышение рабочей температуры против нормальной всегда ведет к понижению срока службы, так как при этом увеличивается скорость испарения окиси бария и металлического бария.

Кроме того, при повышенной температуре оксидный слой спекается, что также может привести к потере эмиссии катода.

Замечено также, что катод быстро дезактивируется, если работает при сильно пониженном накале (ниже 700°C). При правильном выборе рабочей температуры катода и достаточной толщине оксидного покрытия можно довести срок службы оксидного катода до 10 000 час. и даже более. Нормально приемно-усилительные лампы современных конструкций с оксидным катодом имеют срок службы (определяющийся сроком службы катода) порядка 1000—1500 час.

Кроме температуры на срок службы оксидного катода сильно влияет вакуум в приборе. При наличии газа в приборе может происходить полная бомбардировка катода, сопровождающаяся при до-

статочно высоких напряжениях распылением поверхности катода. Если падение напряжения в приборе небольшое (не превышает 20 V), то оксидный катод достаточно устойчив и для работы в газовой среде; этим объясняется применение оксидных катодов в ионных приборах с наполнением парами ртути или инертными газами.

Оксидный катод очень чувствителен к некоторым химически активным газам, особенно к кислороду и водяному пару, которые окисляют барий и тем самым дезактивируют оксидный слой. По-

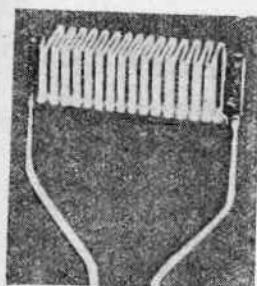


Рис. 105. Ленточный оксидный катод ионного прибора.

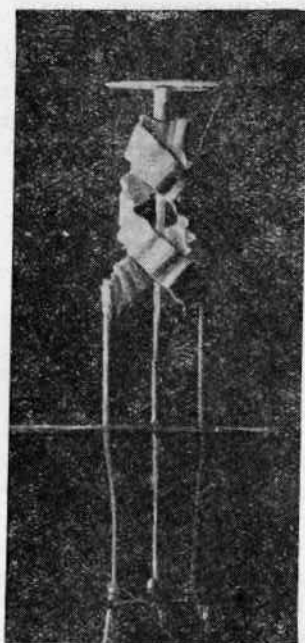


Рис. 106. Оксидный катод газотрона в виде бифилярной спирали из гофрированной ленты.

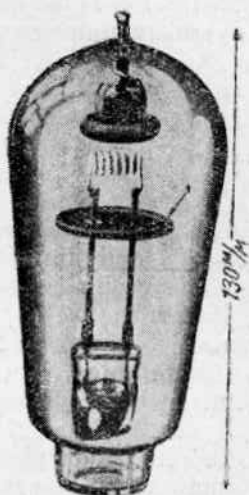


Рис. 107. Газотрон с оксидным катодом в виде двойной спирали из проволоки.

этому в настоящее время в приборах с оксидным катодом всегда применяют сильно действующий геттер (например барий), могущий поглощать отравляющие катод газы, выделяющиеся из арматуры лампы во время ее работы.

Весьма неприятным свойством оксидного катода является постоянное испарение с него бария и окиси бария даже при нормальной рабочей температуре. Испаряющиеся составные части оксидного покрытия осаждаются на поверхности анода, сеток и других электродов, вызывая появление термоэлектронной и вторичной электронной эмиссии с этих электродов, что во многих случаях пагубно отражается на работе лампы. Это свойство является одной из причин того, что оксидный катод до сих пор не получил широкого применения в электроракуумных приборах с высокими напряжениями между

электродами, например, в генераторных лампах средней и большой мощности, рентгеновских трубках и т. п.

Благодаря высокой экономичности оксидный катод вытеснил в настоящее время почти все другие типы катодов из области приемно-усилительных электронных ламп, где он применяется как в виде катодов прямого накала (в виде нитей или лент), так и косвенного накала (в виде трубок).

В электронно-лучевых приборах (катодных осциллографах, телевизионных приборах) также применяется почти исключительно оксидный катод. Большинство конных приборов с накаливаемым катодом в настоящее время изготавливается с оксидным катодом (газотроны, тиратроны и пр.) (рис. 105—107). Оксидный катод не применяется в генераторных лампах, в которых анодное напряжение превышает несколько сот вольт, в рентгеновых трубках и подобных электровакуумных приборах большой мощности

Глава 3

БАРИЕВЫЙ КАТОД

Как уже было указано в предыдущей главе, бариевый катод не является принципиально отличным от оксидного, а является лишь технологической разновидностью последнего.

Изготовление бариевого катода сильно разнится от изготовления оксидного катода и принципиально должно заключаться в нанесении металлического бария на поверхность сердечника катода и частичном окислении бария.

С целью более точного дозирования количества кислорода для окисления наносимого на катод бария практически применяют следующий метод получения активного слоя:

Поверхность сердечника катода покрывается тонким слоем оксида (самого металла сердечника, либо специально нанесенного на поверхность его другого металла) и помещается в лампу. В лампу же помещается материал, из которого при нагревании может быть легко испарен металлический барий, причем он должен быть расположен внутри лампы таким образом, чтобы при испарении бария пар последнего попадал на поверхность сердечника катода. Если такую лампу откачать и испарить барий, то пары его будут взаимодействовать с поверхностным слоем оксида на нити, причем барий будет окисляться за счет кислорода оксида, покрывающего сердечник, а получающаяся окись бария будет осаждаться на поверхность сердечника. Когда весь кислород оксида, бывшего на сердечнике катода, будет исчерпан для окисления бария, последний начнет осаждаться на сердечнике в виде металла и будет пропитывать образовавшийся ранее слой окиси бария. Таким образом на поверхности сердечника катода образуется слой, состоящий из окиси бария, металлического бария и восстановленного металла, окись которого была на поверхности сердечника, и являющегося активным слоем катода.

Таким образом технология бариевого катода может быть разбита на следующие этапы: 1) подготовка сердечника; 2) подготовка источника паров металлического бария и 3) откачка лампы и активирование катода.

ПОДГОТОВКА СЕРДЕЧНИКА

В качестве сердечника для бариевого катода берется вольфрамовая проволока. В отличие от оксидного катода здесь сердечник не будет нагреваться в окислительном газе в присутствии окиси бария, поэтому вольфрам можно применять для этой цели. Но вольфрам здесь имеет преимущества в отношении большей прочности нити, так как при применении вольфрамовой нити катод может быть изготовлен на очень малый ток накала без опасности разрыва от натяга пружинным крючком, удерживающим обычно нить в нормальном положении.

Перед дальнейшей обработкой вольфрамовая проволока должна быть тщательно очищена, например отжигом в водороде или в формовочном газе.

После этого необходимо нанести слой окисла на поверхность вольфрамовой проволоки, служащей сердечником катода. В простейшем случае этот слой может быть получен непосредственным окислением самого вольфрама, проведенным в соответствующих условиях для обеспечения равномерности слоя и надлежащего содержания кислорода в нем (присутствие WO_3 неблагоприятно отражается на процессе активирования катода). Однако в настоящее время часто используют иной способ нанесения слоя окисла на поверхность вольфрамового сердечника, а именно — нанесение тонкого слоя металла, легко окисляющегося и вместе с тем окисел которого легко отдает кислород металлическому барью, с последующим окислением этого металлического слоя до соответствующего окисла.

В качестве металла, служащего для нанесения на вольфрамовую нить, наиболее часто берется медь.

Нанесение меди на вольфрамовую нить наиболее удобно производится путем электролитического осаждения непрерывным способом при протягивании нити, приключенной к отрицательному полюсу источника постоянного тока (например аккумуляторной батареи), через ванну, содержащую водный раствор медного купороса и серной кислоты. После нанесения таким способом тонкого слоя меди и промывки нить поступает в печь для окисления, где медь окисляется до окиси меди CuO . Установка для такой обработки нити изображена на рис. 108. При этом важно, чтобы сама вольфрамовая нить не окислилась до WO_3 , поэтому окисление ведут в воздухе, содержащем достаточное количество водяного пара, при температуре $750-800^\circ C$. Поступающий в печь окисления воздух предварительно пропускается для насыщения водяным паром через сосуд с водой, подогретой до определенной температуры. Для получения достаточно активного катода слой нанесенной и окисленной таким образом меди может быть очень тонок — порядка нескольких десятых микрона. После окисления нить приобретает черный цвет из-за присутствия

на поверхности ее окиси меди CuO , наматывается на катушку и может монтироваться в лампы. Обращение с такой нитью должно быть очень аккуратным, так как неосторожность может повлечь повре-

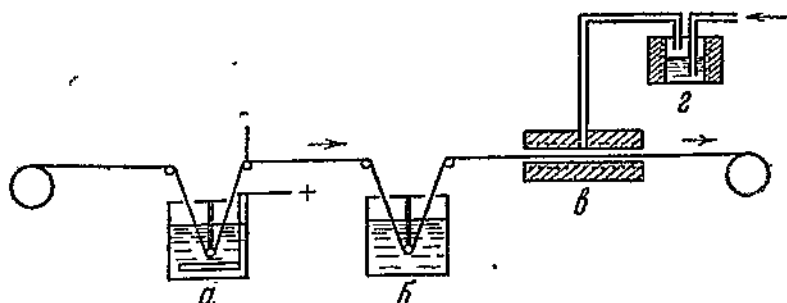


Рис. 108. Установка для подготовки нити для бариевых катодов:

а—ванна омеднения, б—ванна промывки, в—печь ошлеивания, г—увлажнитель воздуха.

ждение тончайшего слоя окиси и появление неактивных мест на поверхности готового катода.

ИСТОЧНИК ПАРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БАРИЯ

Для получения паров металлического бария в лампах с бариевым катодом могут применяться несколько способов.

В основном эти способы описаны в главе «Металлические теттеры», поэтому здесь будут лишь сделаны ссылки на описанные там методы.

В бариевых лампах в настоящее время распространены в основном два способа получения металлического бария в виде пара.

По первому способу в лампу вводится кусок медно-бариевой проволоки, который помещается в особый карман на аноде лампы или на какой-либо другой подходящей внутренней арматуре, которую можно легко разогреть, и закрепляется там при помощи приварки полоски, куска сеточки и т. п., так, чтобы оставалось отверстие для обеспечения проникновения бариевого пара к катоду.

По второму способу источником пара металлического бария в лампе служит термитная таблетка, спрессованная в основном из смеси окиси бария с металлическим алюминием (см. выше раздел «Барий»). Крепление таблетки делается так же, как и крепление отрезка меднобариевой проволоки (рис. 109).

Барий из медно-бариевой проволоки легче и быстрее испаряется; кроме того, при нагревании проволоки до начала испарения бария выделяется сравнительно мало газа.

Термитная таблетка, перед тем как в ней пройдет химическая реакция и появится металлический барий, выделяет большое количество газа, которое должно быть откачено; после прохождения химической реакции, образования металлического бария последний испаряется из таблетки довольно трудно, во всяком случае значи-

тельно труднее, чем из медно-бариевой проволоки. Как отрезки медно-бариевой проволоки (бариевые ампулки), так и термитные таблетки не выдерживают хранения на воздухе более чем 1—2 часа, т. е. времени, как раз необходимого для проведения всех операций от начала монтажа до откачки лампы.

Для разных типов ламп, в зависимости от конструкции их, выбирается в качестве источника паров металлического бария или медно-бариевая трубка, или термитная таблетка, смотря по требованиям в отношении быстроты испарения бария во время обработки катода.

АКТИВИРОВАНИЕ КАТОДА

После того как лампа смонтирована и снабжена подготовленными нитью и термитной таблеткой или бариевой ампулкой, производят операцию заварки, и лампа поступает на откачку.

Откачка ламп с бариевым катодом производится обычно на карусельном откачном станке (автомате), на котором лампа проходит операции откачки воздуха, прогрева стекла и прогрева внутренней металлической арматуры (главным образом анода) в катушке высокой частоты. При этом термитная таблетка или ампулка, прикрепляемая к аноду лампы, также обезгаживается. В термитной таблетке проходит реакция и появляется металлический барий, способный уже испаряться в хорошем вакууме. После этого можно приступить к активированию катода.

Существует два способа активирования бариевого катода — под откачкой на автомате и после откачки в отпаянной лампе. Во время активирования по любому из этих способов барий из таблетки или ампулки должен быть испарен путем разогревания анода лампы до соответствующей температуры (около 900—1000°) в катушке высокой частоты. При испарении бария он осаждается на нить, где и вступает в химическую реакцию с присутствующим там окислом. Чтобы эта реакция проходила достаточно быстро, нить во время испарения бария должна быть нагрета до температуры 700—800°, для чего дают в это время накал катоду. В случае покрытия нити окисью меди при этом наступает химическая реакция: $\text{CuO} + \text{Ba} = \text{BaO} + \text{Cu}$, в результате которой поверхность нити покрывается слоем, содержащим окись бария вместе с избытком осевшегося металлического бария. Медь остается также в этом слое, образует сплав с барием и не мешает в дальнейшем работе катода. Сразу после такой обработки



Рис. 109. Крепление термитной таблетки в лампе с бариевым катодом (анод разрезан и отогнут).

в парах металлического бария катод еще не обладает достаточно высокой эмиссионной активностью. Повидимому, это зависит от избытка металлического бария на поверхности катода (обладающего несколько высшей работой выхода электрона, чем смесь металлического бария с его окисью), не до конца прошедшей реакции между барием и окисью меди или вольфрама и, наконец, от наличия загрязнений или поглощенных газов на поверхности катода, выделившихся при испарении (распылении) бария из ампулки или таблетки вместе с парами бария.

Для того чтобы получить достаточную электронную эмиссию с катода, производят процесс тренировки, заключающийся в том, что катоду дают довольно сильный непродолжительный перекал вместе с приложением анодного напряжения, затем накал катода постепенно понижают, доходят до нормального, выдерживают лампу некоторое время при нормальном режиме работы, после чего считают ее готовой. После этого эмиссия катода, как правило, становится высокой, и вакуум улучшается до нормального (лампа жестится). Избыток металлического бария, испарившегося при нагревании ампулки или таблетки во время обработки катода парами его, осаждается на более холодные стеклянные стенки колбы лампы в виде зеркала, которое играет роль поглотителя газа в лампе — геттера.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ БАРИЕВОГО КАТОДА

Бариевый катод обладает высокой эмиссионной способностью, так как имеет на поверхности слой, содержащий окись бария и металлический барий, обеспечивающий низкую работу выхода электрона и, следовательно, высокую удельную эмиссию при сравнительно низких рабочих температурах. Степень насыщенности металлическим барием активного слоя такого катода больше, чем в случае оксидного катода, поэтому бариевый катод при одной и той же рабочей температуре обладает несколько большей удельной эмиссией, чем оксидный катод. Однако бариевый катод более чувствителен к перекалу во время работы, чем оксидный, поэтому он используется при более низкой рабочей температуре. Если сравнивать эти два катода при их рабочих температурах, то в большинстве случаев эмиссионные показатели оксидного катода такой же конструкции превосходят таковые для бариевого катода. Здесь немаловажную роль играет коэффициент излучения поверхности, который у бариевого катода значительно выше, чем у оксидного, что делает бариевый катод менее экономичным, чем оксидный катод того же диаметра.

Обычная рабочая температура бариевого катода 600—700° при продолжительности срока службы 1000—1500 час. Эффективность довольно высока — обычно от 50 до 150 мА/Вт.

Бариевый катод конструируется лишь в виде более или менее тонких нитей. Катоды более сложной формы, в частности катоды с косвенным накалом, никогда не делаются бариевыми ввиду сложности процесса активирования поверхности их в парах бария.

Бариевый катод обычно применяется в маломощных приемно-усилительных лампах с питанием накала постоянным током. Он

весьма удобен в тех случаях, где необходимо питать катод очень малым током накала, так как вольфрам, применяющийся здесь в качестве сердечника, весьма прочен и легко может быть использован в лампе в виде нитей очень тонких диаметров, чего нельзя сказать о тонких никелевых нитях, которые легко разрываются, если их натягивать при помощи крючков или пружин.

Бариевый катод весьма чувствителен к перекалу и к появлению газа в лампе. Весьма серьезным недостатком бариевого катода является необходимость испарять барий для активирования катода в центре лампы. Избыток бария осаждается на электроды лампы, а также и на поверхность изоляторов (слода, стекло ножки), из-за чего в лампе возникают нежелательные явления, как то: термоэлектронная эмиссия сеток, проводимость по изоляторам и увеличение электрических емкостей электродов. Поэтому в настоящее время бариевый катод применяется лишь в маломощных, сравнительно простых электронных лампах; в более же сложных, многоэлектродных или высококачественных современных типах ламп предпочтение должно оказываться оксидному катоду, не обладающему вышеперечисленными недостатками и в виде тонкой нити даже более эффективному (экономичному), чем бариевый катод.

ГАЗЫ В ЭЛЕКТРОВАКУУМНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В электровакуумной промышленности имеет применение весьма широкий ассортимент газов, использующихся здесь для самых разнообразных целей. В основном можно различать три главных области применения газов в электровакуумной технике, именно: наполнение приборов после откачки воздуха из них (газовые или газонаполненные приборы), обработка деталей или целого прибора в атмосфере применяемого газа и, наконец, использование газа в качестве топлива. Некоторые газы находят себе применение сразу для нескольких из указанных целей.

Глава 1

КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Кислород и водород часто являются спутниками как в отношении способа получения, так и места применения. Рассматривать их удобнее в одной главе, несмотря на резкое различие в целом ряде важнейших свойств.

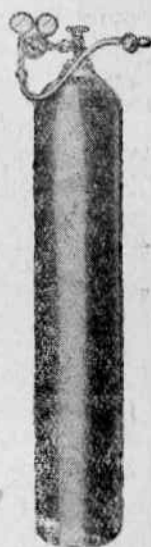
КИСЛОРОД

Свойства. Кислород представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха. Он несколько тяжелее воздуха; удельный вес его по отношению к воздуху приблизительно равен 1,1. Он является одной из важнейших составных частей воздуха, находясь в нем в количестве около 21% по объему.

Под атмосферным давлением при -183°C кислород сжижается в голубоватую жидкость, которая начинает кипеть при этой же температуре. При -218°C он затвердевает в снегообразную массу. Кислород энергично поддерживает горение и дыхание, легко окисляет большинство веществ, превращая их в соответствующие окислы.

Получение. В настоящее время наиболее дешевым и распространенным является способ получения кислорода из воздуха. Для этого воздух сжижается в специальных машинах, и так как кислород сжижается значительно легче, чем главная составная часть воздуха — азот (который имеет температуру сжижения при атмосферном давлении -196°C), то в полученном жидком воздухе кислорода содержится уже много больше, чем в атмосферном воздухе. Если же далее производить в специальных аппаратах (колонках) фракционированное испарение, то примешанный азот испаряется первым и в остатке получается почти чистый кислород в жидком состоянии.

Полученный кислород может далее храниться и транспортироваться различными способами. Во-первых, его можно испарить, т. е. превратить опять в газообразное состояние, и накачать (компримировать) при помощи компрессора высокого давления в стальные бомбы (баллоны) под давлением в 150—200 ат. Обычный баллон содержит около 4 м³ газа (измеренного под атмосферным давлением). Для использования газа из баллона на последний навинчивается вентиль — редуктор для снижения высокого давления газа, под которым он находится в баллоне, до низкого, при котором газ должен поступать в соответствующую аппаратуру для использования. Баллон с редуктором показан на рис. 110. Этот же способ хранения и



транспортировки применяется и для других газов (водород, азот, аргон, ацетилен, углекислый газ и пр.), лишь с небольшими отклонениями для различных видов газов. Так, соединительные муфты баллонов и редукторов для горючих газов (водород) имеют левую резьбу, а для негорючих (кислород, азот, углекислый газ) — правую, для того чтобы исключить возможность перепутывания баллонов с соответствующими газами, что может повести к серьезным авариям в производстве (взрывы). Углекислый газ содержится в баллонах в жидком состоянии под давлением около 50 ат.

В некоторых случаях баллон с газом ставится для индивидуального обслуживания определенного аппарата поблизости от последнего, более же удобным и безопасным является установка баллонов с газом вместе с редукторами в отдельном помещении, откуда газ под низким давлением поступает в сеть трубопроводов, разводящую его в места потребления.

Способ пользования газами из баллонов высокого давления представляет большие неудобства и связан с опасностью. Баллон, наполненный газом под давлением 150—200 ат, является как бы снарядом большой взрывчатой силы, могущим взорваться от различных причин. Так, если баллон нагреется, например, будучи установлен близко от печи или другого нагретого оборудования, от непосредственного действия солнечных лучей и пр., то давление в нем может превзойти допустимое, и оболочка баллона разрушится. Головка баллона легко может быть повреждена при неаккуратном обращении, например ударах при транспортировке или при открывании вентиля, а также при навинчивании редуктора. В частности, сжатый кислород в баллонах представляет большую опасность, так как многие вещества, соприкасаясь со струей сжатого кислорода, могут возгораться и даже взрывать. Поэтому недопустимо, например, попадание масла в головку кислородного баллона и в редуктор из-за возможности взрыва в этом случае.

Другим способом, применяемым для хранения и транспортировки кислорода, является его хранение и перевозка в жидком состоянии,

Рис. 110. Баллон для сжатых газов с редуктором.

в котором он получается из жидкого воздуха. В этом случае жидкий кислород переливается в специальные баки-цистерны, представляющие собой металлические сосуды с двойными стенками, между которыми находится активированный уголь. При наливании жидкого кислорода в такой сосуд уголь поглощает весь воздух, и в пространстве между стенками сосуда образуется вакуум, почему при этом сосуд становится подобным обычному сосуду Дюара. В таких же сосудах жидкий кислород может перевозиться автотранспортом или по железной дороге. В месте потребления устанавливается такой же сосуд, снабженный нагревателем, позволяющим регулировать скорость испарения кислорода и подачи его в сеть низкого давления, распределяющую газообразный кислород по местам потребления. Этот способ более удобен, но требует дорогой аппаратуры (сосуды Дюара) и централизованного снабжения кислородом из одной заводской сети. Этот способ для электровакуумного производства удобен тем, что жидкий кислород (или жидкий воздух) необходим для операций откачки некоторых типов электровакуумных приборов (генераторные лампы, трубки Рентгена), и таким образом разрешается вопрос и о снабжении производства этим материалом.

Другим способом получения кислорода, также применяемым в промышленном масштабе, является получение его вместе с водородом путем электролиза воды. По этому способу в настоящее время кислород получается главным образом как побочный продукт при получении водорода. Этот способ будет разобран более подробно при рассмотрении способов получения водорода.

Применение. Кислород применяется в электровакуумном производстве главным образом для дутья в горелки с целью получения более высокой температуры пламени. Так, в кислородно-водородном пламени производится иногда сварка проволок (никель, медь, латина, платинит) для электродов, впаиваемых в стекло. В газовом пламени с кислородным дутьем производится обработка тугоплавких сортов стекла (кварцевое, боросиликатное). Для этих целей чистота кислорода, получаемого описанными выше способами, вполне достаточна и дополнительной очистки не производится.

ВОДОРОД

Свойства. Водород представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха. Он почти в 14,5 раза легче воздуха и является самым легким из всех известных газов. В воздухе водород почти не содержится; в химически связанном виде содержится в воде в количестве несколько более 11% по весу. При атмосферном давлении водород сжигается лишь при температуре -253° , а затвердевает при -260° , принадлежая, таким образом, к трудно сжижаемым газам.

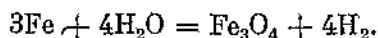
Водород горит в воздухе или кислороде с выделением большого количества тепла (2580 б. кал на 1 м³) и образует с ними взрывчатые смеси.

Водород обладает большой скоростью диффузии и большой теплопроводностью.

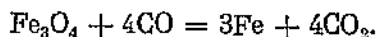
Благодаря энергичному соединению с кислородом водород является хорошим восстановителем и при нагревании восстанавливает многие металлы из их окислов. *

Получение. Для получения водорода в настоящее время в промышленности почти исключительно пользуются реакцией разложения воды. По методу этого разложения различают два способа получения: железно-паровой, или конверсионный, и электролитический.

Железно-паровой, или конверсионный, способ заключается в разложении водяного пара при помощи губчатого железа при высокой температуре по реакции:



При этом образуются водород и магнитная окись железа. На практике для воспроизведения этой реакции в трубу (реторту) из огнеупорного материала помещают железную руду, например магнитный железняк Fe_3O_4 , нагревают трубу до температуры $800-900^\circ$ и пропускают через нее какой-либо дешевый газ, могущий служить восстановителем, например генераторный или водяной газ, содержащий окись углерода CO . При этом из руды восстанавливается металлическое железо в губчатом виде, например по реакции:



После этого через такую раскаленную трубу, наполненную теперь губчатым железом, пропускают водяной пар, который и реагирует с железом по вышеприведенному уравнению. В результате этой реакции железо опять превращается в магнитную окись, которую восстанавливают еще раз и таким образом периодически используют.

Этот способ дешев, но он имеет недостатки. Главным из них является недостаточная чистота водорода при применении этого способа. В качестве обычных примесей, содержащихся в водороде, полученном по конверсионному способу, можно указать на окись углерода, углекислый газ, азот, сернистые соединения, а также следы углеводородов. Если такой водород накачать в стальной баллон, то в нем образуется при действии окиси углерода на стенки баллона карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, который является также нежелательной газообразной примесью к водороду.

Так как в электровакуумной технике для многих целей нужен очень чистый водород, то в большинстве случаев здесь является нежелательным применение водорода, полученного по конверсионному способу; если же есть необходимость применять таковой, то он должен быть подвергнут предварительно тщательной очистке от примесей.

Более совершенным в отношении получения чистого водорода является электролитический способ. Способ этот основан на разложении воды при помощи пропускания электрического тока на ее составные части — водород и кислород. Для удобства работы электролізу подвергается обычно раствор едкого натра NaOH в воде, который хорошо проводит электрический ток и не разрушает железную аппаратуру.

Одним из наиболее удобных типов аппаратов для электролити-

ческого получения водорода является электролизер, показанный на рис. 111. Он представляет собой как бы коробку, сложенную из двух чугунных плит, являющихся передней и задней стенками и в то же время электродами, между которыми заката чугунная же рама, в верхней части имеющая камеры для собирания выделяющихся водорода и кислорода. Уплотнение между плитками и рамой достигается резиновыми прокладками, которые в то же самое время являются изоляторами, разделяющими электродные плиты от рамы и друг от друга. Внутренность электролизера разделяется на две полости при помощи куска асбестового полотна, расположенного параллельно плоскостям плит на равном расстоянии от них, служащего

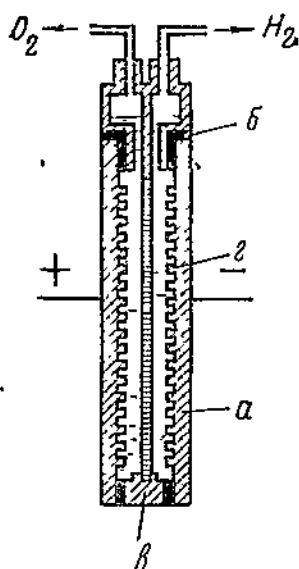


Рис. 111. Электролизер для разложения воды:

а — электроды, б — резиновые прокладки, в — рама, г — асбестовая диафрагма.

под высоким давлением, из которых он может быть использован описанным выше способом, либо переведен в водяной газгольдер, также могущий служить для его хранения.

Водяной газгольдер (рис. 113) представляет собой колпак из железных листов, подвешенный на стойках при помощи противовесов и опущенный отверстием вниз в бассейн с водой. Под колпак подведены две трубы — одна для подачи газа (например водорода из электролизеров), а другая для забора его в сеть. Если поступление газа в газгольдер превосходит расход, то колпак поднимается, и газгольдер наполняется, если же расход больше, чем поступление, то происходит обратное, и газгольдер опорожняется. Такого же типа газгольдеры применяются и для хранения других газов.

Хранение водорода в водяном газгольдере связано с возможностью появления в нем дополнительных загрязнений. Так, в электролитический водород могут проникать растворимые в воде газы (в силу диффузии — через воду газгольдера), содержащиеся в воздухе, — азот, углекислый газ, кислород; кроме того, происходит дополнительное насыщение водорода влагой. Наоборот, при хранении водорода в сжатом состоянии содержащаяся в нем первоначально влага выпадает в виде жидкой воды во время сжатия, и водород становится в значительной мере осушенным.

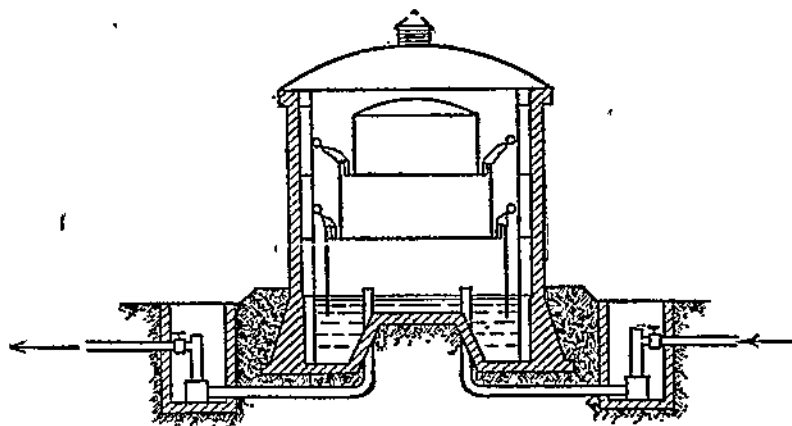


Рис. 112. Водяной газгольдер.

Ввиду большой потребности в чистом водороде крупное электровакуумное производство должно снабжаться электролитическим водородом из расположенной поблизости установки.

Применение. В электровакуумной технике водород является газом, наиболее широко применяемым для всех трех упомянутых выше назначений — наполнения приборов, обработки деталей и в качестве топлива в горелках.

Водород применяется для наполнения некоторых газовых приборов — разрядников и барретеров. Для этой цели водород должен быть чрезвычайно чист, поэтому здесь берут электролитический водород и тщательно очищают его перед наполнением прибора.

Большое значение водород имеет для отжига металлов, так как в водородной атмосфере ведется отжиг большинства металлов и деталей, изготовленных из этих металлов, в электровакуумном производстве. Здесь водород применяется как в чистом виде, так и в смеси с азотом в виде так называемого формовочного газа (см. ниже «Азот»), для изготовления которого идут значительные количества водорода.

В качестве газообразного топлива в горелках водород (обычно с кислородным дутьем) применяется в ряде случаев, упомянутых выше при рассмотрении применений кислорода.

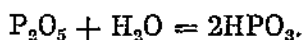
Кроме того, водород применяется для сварки в дуге Лангмюра, — для создания атмосферы паров углеводородов при карбидировании катодов, для получения азота (см. ниже) и прочих целей.

Очистка. Для некоторых целей, например для применения в горелках, водород может не подвергаться очистке, а применяется в том виде, в котором он поступает из баллона или газгольдера через сеть трубопроводов. То же можно сказать о водороде, применяемом для получения формовочного газа и азота и для сварки. Здесь безразличен способ получения водорода и может применяться газ, полученный по конверсионному способу.

Водород, идущий для отжига таких металлов, как вольфрам, молибден и отчасти никель, должен быть более чист, поэтому здесь предпочтительно применение электролитического водорода, который может применяться для этих целей без дополнительной очистки.

В случае необходимости применения водорода более загрязненного он должен быть подвергнут очистке, которая обычно состоит в последовательном пропускании водорода через нагретую до красного каления трубку, содержащую медные стружки или платинированный асбест, для разложения карбида железа и удаления кислорода, сосуды с растворами марганцовокислого калия KMnO_4 и сулемы HgCl_2 , для удаления окиси углерода, органических и сернистых примесей и сосуд с кусками едкого кали для поглощения углекислого газа и влаги. Иногда довольствуются лишь пропусканием водорода через крепкую серную кислоту, но этот способ очистки для большинства случаев недостаточен. Электролитический водород также полезно пропускать для удаления кислорода через нагретую докрасна трубку с медными стружками.

Для отжига деталей из сплавов, содержащих хром (высокохромистая сталь, нихром), водород должен тщательно очищаться от кислорода и влаги. Для очистки от кислорода достаточно применение описанного выше способа пропускания газа через накалившую трубку с медными стружками или платинированным асбестом, а для поглощения последних следов влаги применяют обычно фосфорный ангидрид P_2O_5 , химически связывающий воду с образовавшимся фосфорной кислотой по реакции:



Водород, служащий для наполнения электровакуумных приборов, должен быть очищен особо тщательно. Для этого электролитический водород, набранный в стеклянный баллон на системе, где производится наполнение приборов, пропускается последовательно через накалившую трубку с платинированным асбестом или пемзой для удаления кислорода, который при этом соединяется с водородом и превращается в воду, сосуд, наполненный кусками едкого кали для поглощения углекислого газа и части влаги, и через трубку с фосфорным ангидридом для поглощения остатков влаги. Более удобно очищать водород, помещая на пути его в системе, на которой напаяются приборы, накалившую платиновую проволоку, подобно платинированному асбесту, играющую роль катализатора в реакции соединения кислорода с водородом с образованием водяного пара, а затем ловушку с жидким воздухом, в которую удаляются легко конденсирующиеся газы, т. е. углекислый газ и водяной пар.

Этот способ чрезвычайно прост и при применении его не нужно иметь дела с довольно опасными в обращении химическими.

Как было уже указано, водород в смеси с воздухом дает гремучую, взрывчатую смесь, поэтому всю стеклянную аппаратуру, применяемую при работах с водородом, особенно, если водород в ней находится под разрежением и возможно натекание внутрь ее воздуха, необходимо защищать снаружи частой металлической сеткой, не позволяющей осколками стекла в случае взрыва разлетаться во все стороны.

Глава 2

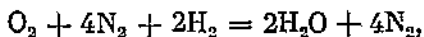
АЗОТ И ФОРМОВОЧНЫЙ ГАЗ

Свойства. Азот представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха. Он немного легче воздуха, в составе которого он содержится в количестве около 78% по объему. Азот при атмосферном давлении сжижается при температуре -196° , затвердевает при -240° . Азот не горит и в большинстве случаев весьма трудно вступает в химические реакции.

Получение. В технике азот всегда получается из воздуха. Так же как и для кислорода, наиболее часто применяемый и дешевый способ заключается в фракционированной перегонке жидкого воздуха, причем кислород остается в жидком состоянии, а азот, кипящий при более низкой температуре испаряется и может быть собран в газобразном состоянии. Получаемый, таким способом, азот далее может быть компримирован и накачан в баллоны для хранения и транспортировки.

Такой азот носит название сырого и содержит целый ряд примесей, главным образом кислорода, углекислого газа и водяного пара, а кроме того 1—2% инертных газов (аргона и др.) всего около 1—2%.

Другим способом получения азота из воздуха является удаление кислорода из воздуха путем соединения его с водородом с последующим отделением образовавшегося водяного пара. Этот способ осуществляется в специальной контактной печи, представляющей собой кварцевую трубу, набитую платинированной пемзой, служащей катализатором (контактом) для реакции соединения кислорода с водородом. В такую нагретую трубу впускаются воздух и водород в количествах, соответствующих химической реакции:



так как в воздухе на четыре объема азота приходится один объем кислорода. Водород и кислород соединяются в печи, образуя водяной пар, который вместе с оставшимся азотом выходит из печи, после чего попадает в холодильник, представляющий собой змеевик, охлаждаемый проточной водой, где главная масса воды конденсируется в виде жидкости и стекает в приемник, а азот с остатками влаги и прочих примесей поступает в газгольдер.

Как видно, при ведении этого процесса очень важно, чтобы количества воздуха и водорода, подаваемые в печь, строго соответствовали химической реакции, так как от этого в сильной степени зависит чистота получаемого азота, иными словами наличие в нем избытка кислорода или водорода.

Для регулирования скорости подачи газов в печь на соответствующих трубках устанавливаются краны и измерители скорости течения газа — ротаметеры. Ротаметер наиболее часто представляет собой вертикальную, слегка расширяющуюся кверху стеклянную

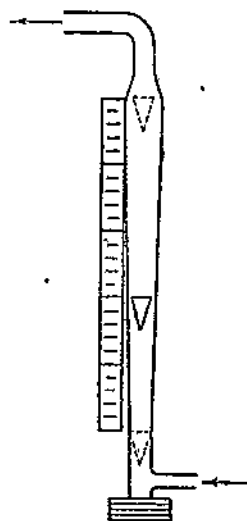


Рис. 143. Ротаметер.

трубку, внутри которой помещен свободно движущийся легкий поплавок. Газ, скорость течения которого хотят измерить, пропускается через эту трубку снизу вверх, при этом поплавок поднимается кверху и устанавливается на определенной высоте, смотря по скорости тока газа (рис. 143).

Применяются также и другие типы измерителей скорости течения газа, основанные на иных принципах.

Чистоту получаемого азота можно весьма просто контролировать, например, поместив на пути его выхода из прибора стеклянную колбу, в которой нагревается электрическим током медная спираль. При наличии избытка кислорода в азоте эта спираль темнеет из-за окисления меди; в этом случае нужно уменьшить подачу воздуха или увеличить подачу водорода. При избытке водорода в азоте спираль, наоборот, делается чисто розовой, в этом случае нужно увеличить подачу воздуха или уменьшить подачу

водорода. Когда процесс идет нормально, медная спираль должна иметь едва видимые следы побелости, все время исчезающие.

Применение. Азот в электровакуумной технике применяется главным образом для двух целей: наполнения газонаполненных ламп накаливания и промывки ламп накаливания перед наполнением их газом (чистым азотом или аргоно-азотной смесью).

Азотом наполняются лишь мощные осветительные лампы накаливания, являющиеся благодаря высокой температуре нити весьма экономичными; для ламп меньшей мощности более выгодно применять для наполнения аргоно-азотную смесь (см. ниже «Аргон»).

Промывка откачной системы вместе с откачиваемыми лампами производится в практике производства осветительных ламп накаливания перед окончательным наполнением их газом для удаления оставшихся следов воздуха и газов, выделившихся из деталей лампы при ее прогреве из-за несовершенства откачки насосами. Эта промывка производится при помощи чистого азота, как более дешевого газа, и ведется таким образом, что в откачанную систему с лампами вводится чистый азот, который откачивается до возможного предела;

после этого в систему вводится газ, которым должны быть наполнены лампы.

Очистка. Азот, получаемый из воздуха одним из указанных выше способов, всегда содержит целый ряд примесей, как то: кислород, водяной пар, углекислый газ, инертные газы (главным образом аргон), водород (в случае получения в контактной печи) и пр. Некоторые из этих примесей не отражаются вредно на свойствах газа, наполняющего лампы; таковы, например, инертные газы. Иные же газы, например углекислый газ, кислород, водород и особенно водяной пар, весьма вредно отражаются на свойствах, качестве и сроке

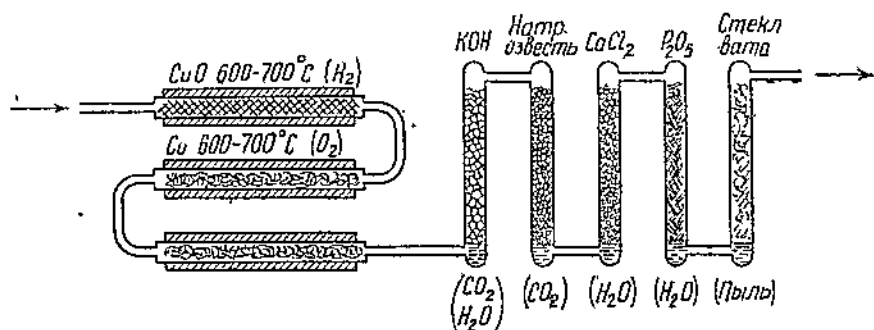
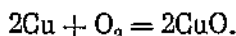


Рис. 114. Схема очистки азота.

службы ламп. Поэтому необходимо во всех случаях применения азота как газа-наполнителя ламп или как газа для промывки ламп перед наполнением их требующимся газом тщательно очищать его от таких вредных примесей.

Для производства очистки обычно на пути газа, поступающего из газгольдера или баллона в систему для наполнения ламп, устанавливают специальные устройства.

Наиболее распространенный способ очистки азота заключается в пропускании его через устройство для очистки, изображенное на рис. 114. В первую очередь производится очистка азота от примеси водорода (это необходимо для азота, получаемого в контактной печи), осуществляемая путем пропускания азота через трубы, наполненные окисью меди или окисленной медной мелочью, нагретые до 600—700°. Далее азот поступает в такие же трубы, наполненные медной стружкой или проволокой, также нагретые до 600°, служащие для удаления кислорода по реакции:



После этого газ проходит через стеклянные трубы, наполненные кусками едкого натра или кали, который поглощает часть влаги и углекислого газа. Далее следует очистка газа от остатков углекислого газа в таких же трубах наполненных натронной известью (сплав окиси кальция CaO с едким натром NaOH). Остатки влаги поглощаются сначала в трубах с хлористым кальцием CaCl_2 , а затем с фос-

формным ангидридом P_2O_5 . Последовательное применение различных поглотителей для одной и той же примеси (например $NaOH$, $CaCl_2$ и P_2O_5 для водяного пара) предусмотрено с целью их наилучшего использования. Так, например, $CaCl_2$ может поглотить большое количество влаги, но не может полностью очистить газ от нее, в то время как P_2O_5 совершенно очищает газ от влаги, но, поглотив сравнительно небольшое количество ее, превращается в фосфорную кислоту HPO_3 и перестает хорошо работать. Поэтому очистку здесь производят в две ступени: хлористый кальций поглощает большую часть влаги, содержащейся в газе, а фосфорный ангидрид поглощает только остатки, не поглощенные $CaCl_2$.

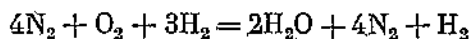
Такой способ очистки вполне удовлетворяет производство газонаполненных осветительных ламп. После очистки газ не хранится, а вся очистительная система работает только тогда, когда газ расходуется, так как этот газ проходит из газгольдера или баллона через всю очистительную систему, прежде чем попасть в лампы.

ФОРМОВОЧНЫЙ ГАЗ

Формовочный газ (иначе — формир-газ, препарировочный газ) представляет собой смесь азота с водородом, содержащую в зависимости от назначения 20—30% H_2 по объему (остальное — азот). Этот газ применяется в электровакуумном производстве для различного рода обработки нитей, главным образом вольфрамовых и молибденовых — отжига, формовки, препарирования и т. п. (откуда и название).

Формовочный газ можно приготовить, непосредственно сменявая азот и водород в нужной пропорции, например забирая эти газы из баллонов, но так делают редко, так как существует другой, более дешевый способ получения формовочного газа, аналогичный описанному выше способу получения азота в контактной печи.

Для этого способа применяется такая же печь, наполненная контактной массой (платинированный асбест или шамот), с подводными трубами для подачи водорода и воздуха в нее, снабженными также регулировочными кранами и измерителями скорости газа. В этой печи также совершается реакция горения водорода за счет кислорода воздуха, однако количества водорода и воздуха, подаваемые в печь, находятся в отношении, соответствующем химической реакции:



(для получения газа с 20% H_2). Выходящий из печи газ пропускается сразу же через трубу с медными стружками или проволокой, нагретую до 600—700°, для поглощения кислорода, могущего проскочить сквозь контактную печь. Далее следует охлаждаемый водой змеевик для конденсации образовавшегося водяного пара, после чего газ пропускается через железные сосуды с $NaOH$ для поглощения углекислого газа CO_2 и собирается в газгольдер, откуда и подается в сеть, разводящую его к соответствующей аппаратуре, в которой газ потребляется. Формовочный газ в основном служит для замены водорода в тех случаях, где нужно вести обработку в восстановительной ат-

мосфере. Перед чистым водородом здесь он имеет некоторые преимущества, а именно: во-первых, смесь формовочного газа с воздухом в любой пропорции не взрывается, в отличие от смесей воздуха с водородом, чрезвычайно опасных в смысле взрывов; поэтому формовочный газ менее опасен, чем водород; во-вторых, формовочный газ несколько дешевле, чем водород; в-третьих, есть основания полагать, что при отжиге в формовочном газе вольфрам не так быстро рекристаллизуется и становится хрупким, как при отжиге в чистом водороде, и очистка вольфрама и молибдена также облегчается.

Во время получения и при применении формовочного газа необходимо вести систематический контроль его состава методом химического анализа.

Глава 3

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Инертными (или благородными) газами называется группа газов, имеющих общее характерное свойство — не вступать в химические реакции. Они образуют особую (пулевою) группу в периодической системе элементов. Наибольшее значение в настоящее время из этой группы газов имеют — аргон, гелий и неон. Все эти газы содержатся в воздухе; в наибольшем количестве в воздухе содержится аргон — около 0,93% по объему, неон — всего лишь около 0,008%, а гелий — 0,0005% по объему.

Эти газы имеют довольно большое значение в современной электровакуумной технике.

АРГОН

Свойства. Аргон представляет собой бесцветный газ, не обладающий запахом, химически инертный, следовательно, не обладающий способностью гореть или поддерживать горение. Он в 1,37 раза тяжелее воздуха. Как уже было сказано, аргон содержится в воздухе в количестве 0,93% объемных, представляя третью (после азота и кислорода) составную часть воздуха по количеству. Аргон сжижается при температуре — 186°, затвердевает при — 233° под атмосферным давлением.

Получение. Аргон добывают из воздуха, используя разность температур кипения сжиженных кислорода (—183°), азота (—196°) и аргона (—186°).

Для добычи аргона применяют, так же как и для добычи кислорода и азота из воздуха, фракционированную перегонку жидкого воздуха. При этом, так как аргон имеет температуру кипения, лишь очень мало отличающуюся от температуры кипения кислорода, почти весь аргон будет содержаться в так называемой кислородной фракции жидкого воздуха. Путем тщательной разгонки этой фракции в специальных колонках можно получить газ с довольно большим содержанием аргона. Так как главной примесью в этом газе является

кислород, то часто очищают полученный газ от него химическим путем, например пропуская его через расплавленную серу, которая соединяется с кислородом, а получающийся сернистый газ поглощается щелочным раствором. Полученный таким образом сырой аргон содержит обычно от 1 до 5% примесей, главным образом кислорода, азота, углекислого газа, водяного пара; он накачивается под высоким давлением в стальные баллоны и доставляется на место потребления.

Для некоторых целей нужен не чистый аргон, а смесь его с азотом (аргоно-азотная смесь), обычно содержащая около 15% N_2 . Такая смесь применяется, например, для наполнения осветительных ламп накаливания малой и средней мощности. Для получения этой смеси перегонку жидкого воздуха ведут так, чтобы в получившемся аргоне уже содержалось нужное количество азота. Этот способ оказывается более выгодным, чем смешение чистых аргона и азота. Аргоно-азотная смесь также хранится и транспортируется в неочищенном виде в стальных баллонах.

Применение. Чистый аргон применяется для наполнения целого ряда типов электровакуумных приборов — газонаполненных фотоэлементов, разрядников-громоотводов, газовых выпрямителей (например типа тунгар), осциллографов, газосветных ламп и т. п. Электрический разряд в аргоне дает голубовато-фиолетовое свечение.

Как было уже упомянуто, для наполнения осветительных ламп накаливания малой и средней мощности применяют аргоно-азотную смесь (14—15% N_2). Чистый аргон здесь более выгоден, чем азот, так как в нем меньше потери тепла нитью лампы за счет теплопроводности и конвекции, но при изготовлении ламп на большое напряжение (110 и особенно 220 В) в чистом аргоне возможно образование электрической дуги между электродами, подводящими ток к нити; добавка же азота повышает потенциал зажигания разряда в аргоне и тем самым устраняет опасность пережигания нити лампы, так как при этом дуга не может образоваться.

Давление аргона в наполненном им приборе бывает различным в зависимости от рода прибора. Так, в фотоэлементах и осциллографах применяются крайне малые давления наполняющего газа (порядка 10^{-2} — 10^{-3} мм Hg); в выпрямителях, разрядниках и газосветных лампах давление выше (миллиметры и десятки миллиметров ртутного столба) и, наконец, в осветительных лампах накаливания происходит наполнение аргоно-азотной смесью под давлением в несколько сот миллиметров ртутного столба (обычно около 600 мм).

Очистка. Для наполнения электровакуумных приборов требуется большая чистота аргона. Поэтому сырой аргон, доставляемый на производство, должен быть очищен.

К аргоно-азотной смеси, применяемой для наполнения осветительных ламп накаливания, в отношении чистоты предъявляются те же требования, что и к азоту (см. выше «Азот»), поэтому и очистка ее перед подачей в систему для наполнения ламп применяется та же, что и для азота, т. е. применяется последовательное удаление кислорода, углекислого газа и водяного пара.

К аргону, служащему для наполнения приборов с газовым разрядом, в отношении чистоты предъявляются еще более высокие требования, так как малейшие примеси даже таких газов, как азот, сильно влияют на потенциал зажигания газового разряда, и, следовательно, на электрические характеристики прибора. Здесь часто удобнее применяться так называемый спектрально-чистый аргон, т. е. газ такой чистоты, чтобы примеси в нем не могли быть обнаружены даже таким чувствительным методом, как спектральный анализ.

Для очистки сырого аргона здесь применяются главным образом методы химического поглощения примесей при помощи особо активных металлических геттеров, которые, особенно при нагревании и в ионизированном состоянии, поглощают все газообразные загрязнения, кроме инертных газов. Наиболее часто такую очистку производят в стеклянных сосудах, герметически закрытых.

Весьма часто аргон очищают от примесей (кроме инертных газов) при помощи электрического дугового разряда в сосуде с очищаемым газом между кальциевыми электродами. При этом аргон должен находиться в сосуде под давлением нескольких десятков миллиметров ртутного столба. При зажигании дуги кальций испаряется, и ионизированные газы, кроме инертных, поглощаются кальцием, осаждающимся на стенки стеклянного сосуда, в котором производится очистка. Через несколько часов аргон в сосуде оказывается очищенным. Схема такого прибора показана на рис. 115.

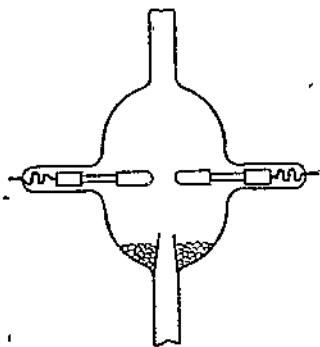


Рис. 115. Схема очистки аргона при помощи дугового разряда между кальциевыми электродами.

Можно по такому же принципу производить очистку, используя в качестве электродов для дугового разряда вместо кальция барий (например в виде большого размера таблеток из бариевого термита, запрессованных в металлические, например никелевые, чашечки). После прогрева термитных таблеток в вакууме и проведения реакции получения металлического бария в них сосуд можно наполнить очищаемым аргоном и приступить к очистке. В этом случае очистка идет скорее, так как барий является более активным поглотителем газов, чем кальций.

Можно применять другой способ очистки, именно — в сосуде с очищаемым газом установить на специальной ножке или подвеске чашечку с куском металлического кальция или таблеткой бариевого термита и нагревать чашечку при помощи катушки с током высокой частоты. При этом происходят также испарение металла (кальция или бария) и ионизация газа, что создает условия, благоприятные для поглощения всех примесей неинертных газов к аргону.

Таким же образом очищаются от примесей неинертных газов и другие инертные газы. Нужно сказать, что как раз неинертные примеси к инертным газам и являются наиболее вредными при введении их в электровакуумные приборы; небольшие же примеси прочих инертных газов, например, к аргону не особенно вредно отражаются на свойствах прибора.

Очищенный газ хранится и транспортируется лишь в стеклянных запаянных сосудах под давлением меньшим атмосферного. Впуск

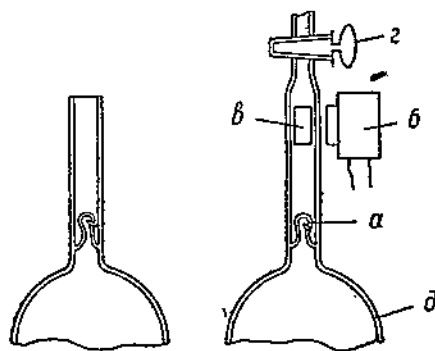


Рис. 116. Сосуд с инертным газом и его приключение к системе для наполнения приборов:

а—стеклянный крючок, разбиваемый при наполнении, б—электромагнит, в—кусочек железа, г—кран, д—сосуд с газом.

газа из такого сосуда в систему для наполнения приборов без какого бы то ни было загрязнения газа при этом представляет некоторые трудности. Поэтому сосуды для хранения очищенных инертных газов обычно снабжают припаянным стеклянным же горлом особой конструкции для припайки сосуда к системе при наполнении приборов и выпуске газа. Сосуд такого рода изображен на рис. 116. Как видно, сосуд имеет горло в виде трубки, внутри которой имеется носик в виде тонкого крючка. Конец этой трубки припаявается к системе с приборами, требующими наполнения, на крючок предварительно кла-

дается внутри трубки кусочек железа, после чего из системы с приборами выкачивается воздух. В тот момент, когда хотят впустить газ, содержащийся в сосуде, в систему поднимают при помощи приложенного к трубке снаружи электромагнита кусочек железа и дают ему падать на стеклянный крючок. После того как стеклянный крючок внутри трубки разбит, газ из сосуда входит в предварительно откачанную систему, не смешиваясь с каким-либо другим газом. Этот способ широко применяется не только для очищенного аргона, но и для других инертных газов (гелий, неон); емкость стеклянных сосудов для этой цели обычно 1 л, давление газа в сосуде — около 600 мм рт. ст.

НЕОН

Свойства. Неон представляет собой газ, подобный по своим основным свойствам аргону. Он легче воздуха в 1,4 раза. Температура сжижения его при атмосферном давлении равна—246°; таким образом неон является трудно сжижаемым газом.

Как было указано выше, неон содержится в воздухе в ничтожном количестве (0,0018% по объему). Как и прочие инертные газы, неон совершенно неактивен в химическом отношении. При электрическом газовом разряде в неоне возникает красное свечение.

Получение и очистка. Неон получают из воздуха. Выделение его из состава воздуха представляет большие трудности, главным образом из-за малого содержания. Для первоначальной стадии получения пользуются обычным методом сжижения воздуха. Из-за низкой температуры сжижения этот газ остается в несжижающейся при обычном процессе части воздуха вместе с примешанным к нему гелием и частью азота. Путем химического поглощения удастся полностью удалить примеси инертных газов, и останется смесь неона с гелием, содержащая обычно около 25% гелия. Очень часто применяют прямо эту смесь без отделения неона от гелия, однако это не всегда возможно, и в некоторых случаях необходимо применение совершенно чистого неона, свободного от заметных количеств гелия.

Разделение неона и гелия весьма сложно, при этом применяется метод поглощения газов активированным углем при низких температурах, основанный на различном поглощении гелия и неона активированным углем при этих условиях. Производя такое поглощение несколько раз последовательно, можно разделить основные количества этих газов и получить чистый неон. Очистка неона от примесей инертных газов производится в основном теми же способами, что и очистка аргона, хранение и способы впуска в систему те же, что и для аргона.

Применение. Неон применяется исключительно для наполнения плавных приборов — газотронов, тиратронов, газонаполненных фотоэлементов, стабилизаторов напряжения и пр. Особенное значение имеет неон для всякого рода газосветных ламп — индикаторных, сигнальных, рекламных и пр. Благодаря яркочерному цвету свечения неона в газовом разряде ясно видно на далекие расстояния, что имеет значение для широкого применения неоновых — газосветных ламп для сигнализации в морском и авиационном деле, для рекламы и пр.

Неон значительно дороже аргона и гелия из-за трудностей получения и очистки.

ГЕЛИЙ

Гелий — типичный инертный газ. Он по легкости уступает лишь водороду и более чем в семь раз легче воздуха. Гелий наиболее трудно сжижаемый газ: температура его сжижения при атмосферном давлении — -269° , т. е. всего на 4° выше абсолютного нуля. Содержание его в воздухе еще более ничтожно, чем неона. В электрическом разряде гелий дает желтовато-розоватое свечение. Ввиду чрезвычайно малого содержания добыча гелия из воздуха непрактична. В настоящее время гелий в больших количествах добывается из газов, выделяющихся из-под земли, в которых гелий содержится в количестве около 1%, а иногда даже выше. После сжижения этой смеси газов остается в газообразном состоянии почти чистый гелий, который накачивают в стальные баллоны, как и сырой аргон.

Для применения в электровакуумном производстве, для наполнения приборов гелий должен быть очищен, подобно другим инертным газам. Гелий применяется главным образом для наполнения

некоторых типов газосветных ламп и других ионных приборов. В редких случаях гелий служит инертной средой для обработки некоторых легко окисляющихся металлов (например плавки бария и его сплавов).

Глава 4

ГАЗООБРАЗНОЕ ТОПЛИВО

Как было уже сказано выше, некоторые газы применяются как топливо для различных операций термической обработки на электровакуумном производстве. Газообразное топливо в настоящее время широко распространено и в других отраслях промышленности. В качестве такового может служить каждый газ, способный гореть на воздухе, однако из экономических соображений далеко не все горючие газы применяются в промышленности как газообразное топливо.

Электровакуумная промышленность использует несколько видов газообразного топлива. Один из них — водород, редко применяемый в качестве топлива в других отраслях техники, был уже рассмотрен ранее. Остальные виды газообразного топлива, применяемого в электровакуумной промышленности, широко используются в технике вообще.

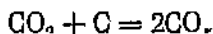
В качестве одной из основных характеристик газообразного топлива (так же как и всякого топлива вообще) имеет значение в первую очередь теплотворная способность. Эта величина измеряется обычно числом больших калорий, выделяющихся при полном сгорании 1 м³ газа. Следует также различать жаропродуктивную способность, которая измеряется максимально возможной температурой, развивающейся при горении данного газа с теоретическим количеством воздуха. Конечно, эта величина, так же как и связанная с ней температура пламени, повышаются при замене воздуха, участвующего в горении газа, чистым кислородом, так как при этом устраняется азот, не принимающий участия в горении, а лишь являющийся балластом, на нагревание которого тратится большое количество тепла, получаемого в процессе горения газа. Жаропродуктивность не связана прямо с теплотворной способностью, и во многих случаях топливо, имеющее большую теплотворную способность, обладает низшей жаропродуктивной способностью (следовательно, и низшей температурой пламени), чем другое топливо с меньшей теплотворной способностью, и наоборот.

В дальнейшем будут рассмотрены главные виды газообразного топлива, имеющие широкое применение в технике, особенно же получившие распространение в электровакуумной промышленности.

ГЕНЕРАТОРНЫЙ ГАЗ

Генераторный газ представляет собой продукт неполного сгорания твердого топлива, например каменного угля, в специальных топках — так называемых газогенераторах. Сжигание топлива в этих аппаратах

производится таким образом, что топливо лежит в генераторе толстым слоем и обрабатывающийся в нижних слоях горящего топлива, откуда подается дутье воздуха, углекислый газ CO_2 реагирует с избытком углерода верхних слоев топлива с образованием окиси углерода по реакции:



Таким образом горючей составной частью генераторного газа является в основном CO . Кроме CO генераторный газ содержит еще азот воздуха N_2 , непрореагировавший CO_2 , почти всегда продукты сухой перегонки топлива (углеводорода и пр.), водород, как продукт реакции углерода топлива с влагой воздуха и топлива, и другие примеси.

Такой газ часто называется воздушным генераторным газом (в отличие от водяного генераторного газа), так как в генератор во время газования вдувается воздух. Типовой состав воздушного генераторного газа следующий: 25% CO , 60% N_2 , 5% CO_2 , 8% H_2 и 2% углеводородов. Этому составу соответствует теплотворная способность около 1200 кал/м³.

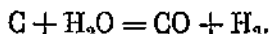
Воздушный генераторный газ ввиду низкой теплотворной способности обычно не применяется в электровакуумном производстве, но иногда находит применение на производствах, связанных с электровакуумным, например в стекловарении.

Увлажнение воздуха, подаваемого в качестве дутья в генератор, увеличивает содержание водорода в газе и повышает теплотворную способность последнего, поэтому в настоящее время широко пользуются этой возможностью и часто искусственно увлажняют подаваемый в генераторы воздух, примешивая к нему пар или проводя его над поверхностью воды.

Получаемый таким путем газ носит название паро-воздушного генераторного газа и имеет теплотворную способность 1300 — 1500 кал/м³.

ВОДЯНОЙ ГЕНЕРАТОРНЫЙ ГАЗ

Для получения водяного газа используется химическая реакция между раскаленным углем и водяным паром:



Как видно из уравнения, при этой реакции получаются исключительно горючие газообразные продукты — окись углерода CO и водород H_2 ; поэтому теплотворная способность такого газа должна быть теоретически значительно выше, чем у воздушного генераторного газа, который сильно разбавлен негорючим азотом.

Водяной газ получают также в генераторах, один из типов которых изображен схематически на рис. 117. Такой генератор подобен генератору для воздушного газа и представляет собой шахтную топку, обычно круглого сечения.

Процесс газования в таком генераторе состоит из двух стадий.*

Сначала ведут разжигание слоя угля в генераторе при помощи воздушного дутья. При этом генератор работает как таковой для по-

лучения воздушного газа. Получающийся горячий генераторный газ применяется обычно для перегрева пара, поступающего в генератор в следующую стадию работы — газование с паровым дутьем. Когда уголь раскалится, приступают к самому газованию, т. е. вдувают вместо воздуха перегретый водяной пар. При этом в генераторе происходит упомянутая выше химическая реакция, и получающийся водяной газ пускается в сборный трубопровод. Так как реакция получения водяного газа из угля и водяного пара эндотермическая,

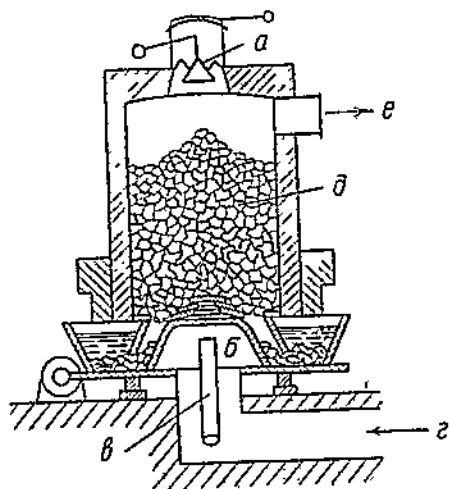
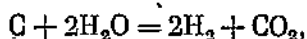


Рис. 117. Генератор водяного газа:
а—загрузочный люк, б—вращающийся колосник, в—подача пара, в—выход пар, д—уголь, г—выход газа.

происходит с затратой тепла, то с течением времени в процессе газования уголь остывает и приходится вновь начинать цикл газования, применяя воздушное горячее дутье, и снова тем самым разжигать уголь до температуры, необходимой для обеспечения правильного течения реакции получения водяного газа.

Правильный режим газования, т. е. своевременный перевод с воздушного дутья на паровое и обратно, очень важен для получения газа должной теплотворной способности, так как реакция между углем и водяным паром с получением окиси углерода и водорода идет лишь при температурах выше 900°C, при более же низких тем-

пературах эта реакция все более и более заменяется реакцией:



в результате которой в газе появляется негорючая составная часть CO_2 и за счет этого теплотворная способность газа снижается.

Теоретический состав водяного газа равен 50% CO и 50% H_2 . Этому составу соответствует теплотворная способность около 2800 кал/м³. В действительности состав водяного газа несколько отличается от теоретического, вследствие реакции между углем и водяным паром, протекающей частично в зоне низкой температуры, почему в составе газа оказывается CO_2 за счет газов, остающихся после воздушного дутья и дающих в составе газа наличие азота и небольших количества хлорода, а также вследствие сухой перегонки угля в верхней зоне, почему в составе газа оказывается небольшое количество углеводородов. В общем состав практически получаемого водяного газа оказывается наиболее часто следующим: 50% H_2 , 40% CO , 5% CO_2 , 4% N_2 , 1% углеводородов и прочих примесей. Такой газ имеет теплотворную способность около 2600 кал/м³.

Газ, получаемый из генератора, содержит ряд нежелательных примесей, загрязняющих его. Из них в первую очередь необходимо указать на пыль и сернистые соединения. Пыль представляет собой мелкие частицы несгоревшего топлива и золы; она вредна тем, что засоряет трубопроводы и особенно отверстия горелок на оборудовании.

Сернистые соединения образуются в генераторе за счет содержания серы в каменном угле, которое достигает в некоторых случаях 5 и даже 10%. Сера, попадающая в газ, содержится в нем главным образом в виде сероводорода H_2S , и сернистого газа SO_2 . Присутствие этих соединений в газе крайне вредно, так как, во-первых, сернистые соединения разрушающим образом действуют на металлические трубопроводы и части оборудования, в котором газ исполь-

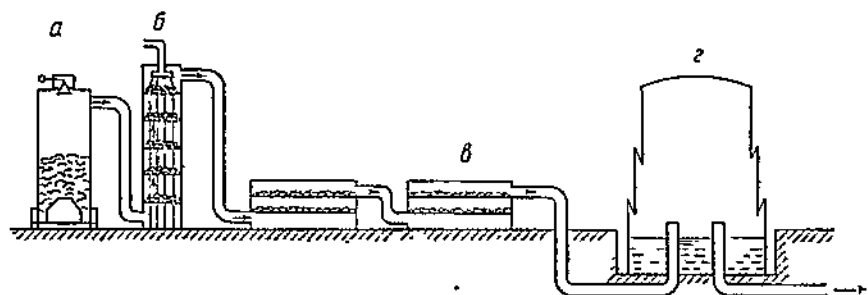


Рис. 118. Схема производства и очистки водяного газа:

а—генератор, б—скруббер, в—сушильные ящики, г—газгольдер.

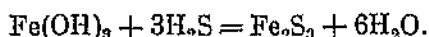
зуется; во-вторых, сера из газа может попадать в металлические детали, которые обрабатываются в пламени или в атмосфере газа, например никелевые электроды в ножках ламп, медные трубы и стаканы, вливаемые в стекло, и т. п., и, наконец, стораия в горелках, вся сера, содержащаяся в газе, переходит в сернистый газ, который, таким образом, попадает в атмосферу тех помещений, в которых производятся операции с газовыми горелками, и вызывает опасные воздействия на человеческий организм, особенно на дыхательные пути, представляя таким образом опасность для работающих. Поэтому высокое содержание серы в газе, сжигаемом в рабочих помещениях, не допускается. Максимально примесь серы в газе допускается до 30 г на 100 м^3 газа, что соответствует содержанию около 0,02% H_2S по объему, но и это содержание является слишком высоким, особенно из соображений ухудшения свойств обрабатываемых металлов и отчасти стекла. Поэтому современная электровакуумная промышленность должна стремиться применять газ, содержащий как можно меньшее количество сернистых соединений.

Для того чтобы удалить из газа, поступающего из генератора, вредные примеси, необходимо очищать газ (рис. 118). Для этого применяется промывка газа водой в так называемых скрубберах. Скруббер представляет собой высокую цилиндрическую колонку

с полками, на которые наложен слой кокса, орошаемую сверху холодной водой с подачей газа снизу. Газ, подаваемый в скруббер прямо из генератора, охлаждается здесь водой, освобождается от главного количества дыма, а также от части содержащегося в нем сернистого газа, хорошо растворяющегося в воде.

Далее газ поступает на очистку от основных количеств сернистых соединений, главным образом сероводорода. Эта операция производится в так называемых очистных ящиках. На полках этих ящиков находится масса, поглощающая сероводород. Через ящики пропускается газ с небольшой скоростью. Для полной очистки газ пропускается через целый ряд таких ящиков, включенных последовательно и параллельно, и так как размеры ящиков довольно велики, то очистное отделение по размерам превышает остальные отделения газового завода.

В качестве массы, очищающей газ от сероводорода, обычно применяется смесь измельченной болотной руды с опилками. Действующим веществом в этой смеси является болотная руда $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которая вступает во взаимодействие с сероводородом, по реакции:



Опилки служат лишь как разрыхляющий массу материал, позволяющий газу проникать легко через слой массы. Эта масса через короткое время насыщается серой и теряет способность дальнейшего поглощения сероводорода. Однако это свойство может быть легко возвращено ей при помощи регенерации. Регенерация массы производится при помощи выгрузки ее и хранения некоторое время на открытом воздухе в смоченном водой состоянии. При этом происходит химическая реакция:



и масса становится опять активной для поглощения H_2S .

В настоящее время существуют более совершенные, но и более сложные способы очистки газа от сернистых соединений с утилизацией улавливаемой серы.

Очищенный газ поступает на хранение в газгольдер, в большинстве случаев водяного типа (см. раздел «Водород») и оттуда нагнетается в рабочую сеть. Иногда не довольствуются центральной очисткой, а ставят очистительные устройства в местах потребления газа, там, где требуется особая чистота его. Водяной газ содержит большое количество окиси углерода, которая является весьма ядовитым газом. Так, содержание в воздухе CO в количестве около 0,02% является уже опасным для человека. Кроме того, составные части водяного газа не имеют запаха (кроме сероводорода), и поэтому попадание хорошо очищенного от серы газа в воздух трудно обнаружить сразу, тем более что вредное действие CO на человека обнаруживается лишь через некоторое время.

При наличии утечки газа из трубопровода или оборудования может быть двойная опасность — отравления работающих в этом помещении и образования взрывчатой смеси газа с воздухом. Это от-

носятся лишь к несгоревшему газу, содержащему ядовитую СО и горючие составные части, которые могут дать с воздухом взрывчатую смесь; после полного сгорания газ превращается в относительно безвредные и безопасные продукты—углекислый газ и водяной пар.

Для предотвращения незаметной утечки несгоревшего газа существуют правила. По этим правилам газ, применяемый в рабочих помещениях, должен иметь запах, который нельзя было бы смешать с запахом какого-либо другого вещества, применяемого в данном помещении, и по этому запаху можно немедленно определить даже небольшую утечку газа.

Для придания запаха в газ добавляют какое-либо легко испаряющееся жидкое вещество, обладающее сильным и характерным запахом, пары которого придают запах газу и, сгорая, не дают никаких вредных или дурно пахнущих веществ. В качестве такого сильно пахнущего вещества берут иногда продукты разложения нефти, например амилен. Процесс сообщения запаха газу называется парфюмеризацией или одоризацией и производится путем помещения на пути газа сосуда, в который по каплям подается жидкость, служащая для придания запаха газу.

Водяной газ благодаря довольно высокой теплотворной способности, легкости получения и дешевизне получил широкое распространение. В частности, водяной газ применяется в электровакуумной промышленности для всякого рода огневых операций обработки, главным образом образом стеклянных деталей. Этот газ дает некоптящее пламя, даже если он сжигается в горелке без воздушного дутья. Однако для целого ряда операций, особенно связанных с обработкой тугоплавких сортов стекла, а также с применением современного быстроходного оборудования для массового производства как стеклянных, так и металлических ламп, теплотворная способность водяного газа является недостаточной, и поэтому желательно применение газа более калорийного.

Карбюрация. Для повышения калорийности водяного газа часто применяется его карбюрация. Карбюрация газа заключается в добавлении к газу углеводородов, обладающих высокой теплотворной способностью и поэтому повышающих общую калорийность газа. Очень часто для этого применяют добавку к газу продуктов разложения нефти при высокой температуре, например путем вбрызгивания нефти в нагретую камеру, через которую проходит газ после генератора. Карбюрация повышает стоимость газа, но выгоды от увеличения калорийности часто делают рациональной ее применение. В электровакуумном производстве часто применяют карбюрированный водяной газ.

Такой газ может обладать высокой теплотворной способностью—порядка 4000 кал/м^3 и даже выше, в зависимости от степени карбюрации, т. е. насыщения углеводородами. Пламя такого газа—коптящее при сгорании без воздушного дутья. Карбюрированный газ имеет собственный резкий запах.

Двойной водяной газ. Иногда применяют комбинированный способ получения водяного газа, совмещая в генераторе для его полу-

чения также процессе сухой перегонки каменного угля. Для этого верхнюю часть генератора приспособляют под реторту для сухой перегонки каменного угля. Сначала обычным способом, с воздушным дутьем, разжигают уголь в нижней части шахты генератора и отходящими газами обогревают верхнюю часть (реторту) генератора, затем начинают паровое дутье, пропуская при этом полученный горячий водяной газ сквозь подогретый ранее слой угля в реторте. При этом водяной газ насыщается продуктами сухой перегонки каменного угля, главным образом углеводородами.

Типовой состав такого газа: 56% H_2 , 34% CO , 10% углеводородов (главным образом метана CH_4), 4% CO_2 , 2% N_2 . Благодаря наличию значительного содержания углеводородов теплотворная способность двойного газа получается порядка 3500—3600 кал/м³. Этот газ также более удобен для целей электровакуумного производства, чем обычный водяной газ, ввиду большей его калорийности. Двойной газ обладает теми же опасностями при работе с ним, как и обычный водяной газ; пламя его без воздушного дутья — коптящее.

СВЕТИЛЬНЫЙ ГАЗ

Одним из важных видов газообразного топлива является так называемый светильный газ. Светильный газ является газообразным продуктом сухой перегонки каменного угля. Эта перегонка совершается в закрытых шахтных ретортах, нагреваемых до температуры порядка 1000° при помощи генераторного газа. При этом из угля удаляются летучие составные части, в реторте же остается кокс, представляющий собой нелетучий остаток, состоящий из углерода и золы. Летучие части пропускаются через холодильники разной конструкции, где конденсируются последовательно смолистые продукты и вода с другими продуктами (например аммиаком). После этого газ поступает в очистные ящики, работающие так же, как и в случае водяного газа.

Как видно, светильный газ отличается от рассмотренных ранее газов, тем, что при его получении лишь часть применяемого топлива переходит в газ (газифицируется), значительная же часть угля остается в виде кокса, а также переходит в смолы, собираемые в аппаратуре для охлаждения и очистки газа; поэтому производство светильного газа является выгодным лишь в том случае, если обеспечен сбыт или использование больших количеств кокса и смолы, получающихся в качестве отходов.

По своему составу светильный газ сильно отличается от генераторного и водяного. Примерный состав его следующий: 50% H_2 , 7% CO , 35% CH_4 , 4% прочих углеводородов, 4% негорючих примесей (CO_2 , N_2 и пр.). Теплотворная способность такого газа около 5000 кал/м³.

По своим качествам он вполне пригоден для применения в электровакуумном производстве; без воздушного дутья дает коптящее пламя.

НЕФТЯНОЙ ГАЗ

Из нефти можно получить высококалорийный газ при помощи ее разложения без доступа воздуха при высокой температуре. Для этого нефть или мазут (остаток, получаемый после отгонки бензина и керосина из нефти) вбрызгивают в раскаленную реторту и получающийся газ после проведения через холодильники собирают и используют. При этом не вся нефть переходит в газ, — в реторте остается нефтяной кокс, а в холодильниках собирается смола. Газ, получаемый таким путем, состоит в основном из углеводородов и водорода, содержит мало сернистых соединений, так как в нефти обычно отсутствует сера, поэтому сложная очистка такого газа от сероводорода часто не требуется.

Теплотворная способность нефтяного газа достигает $10\,000\text{ кал/м}^3$ за счет высокого содержания углеводородов. Этот газ обладает резким запахом и копящим пламенем.

Нефтяной газ весьма дорог и выгоден тогда, когда требуются небольшие количества газа и поэтому нецелесообразно производить большие затраты на установку производства газа из твердого топлива; установка же для получения нефтяного газа несложна и более дешева.

В некоторых случаях нефтяной газ накачивают в стальные баллоны и в таком виде транспортируют и применяют для различных целей, например вместо ацетилена для автогенной сварки и резки; часто нефтяной газ носит название блау-газа.

ОГЛАВЛЕНИЕ

« Введение

От автора	4
Некоторые сведения о строении и свойствах твердых тел	4
Твердое тело	4
Плавление и кристаллизация	5
Действие механической обработки на кристаллические тела	7
Рекристаллизация	9
Сплавы	11
Влияние загрязнений в металлах на механические свойства	12
Газы в металлах	14

Часть первая. Проводниковые материалы

Г л а в а 1. Материал тела накала	18
Вольфрам	23

Свойства. Металлургия вольфрама. Влияние структуры на свойства. Специальные сорта вольфрама. Применение вольфрама. Обработка вольфрама в электровакуумном производстве.

Г л а в а 2. Материалы горячей арматуры	41
Молибден	44

Свойства. Производство нового молибдена. Применение молибдена. Обработка молибдена в электровакуумном производстве.

Тантал	48
Свойства. Металлургия тантала. Применение тантала	

Никель	51
Свойства. Металлургия никеля. Применение никеля. Обработка никеля в электровакуумном производстве. Сплавы никеля	

Электротехнический уголь	61
Г л а в а 3. Материалы холодной и внешней арматуры	65
Железо	66

Свойства. Сорта и применение. Обработка в электровакуумном производстве. Сплавы	
Медь	69

Свойства. Сорта и применение. Обработка в электровакуумном производстве. Сплавы меди	
Алюминий	73

Свойства. Применение. Обработка и очистка	
Серебро	75

Защитные покрытия на металлах	76
Г л а в а 4. Металлические впаив в стекло	80
Платина	81

Платинит	82
Вольфрам и молибден	85

Полые впаив	86
-----------------------	----

Глава 5. Вспомогательные металлы	90
Ртуть	90
Свойства. Очистка. Применение. Введение ртути в приборы.	
Глава 6. Металлические геттеры	96
Магний	97
Барий	99

Часть вторая. Электроизолирующие материалы (диэлектрики)

Глава 1. Стекло	107
Общие понятия о стекле	107
Химический состав технических стекол	108
Физико-химические свойства стекла	111

Удельный вес. Механические свойства. Химическая стойкость. Расстекловывание. Вязкость. Термические свойства. Электрические свойства. Оптические свойства.

Технология стекла	129
-----------------------------	-----

Сырые материалы. Варка стекла. Выработка стеклянных полуфабрикатов. Методы обработки стекла в электровакуумном производстве.

Дефекты и контроль стекла	141
-------------------------------------	-----

Дефекты стеклянных изделий. Методы контроля стеклянных изделий.

Специальные сорта-стекла в электровакуумной технике	146
---	-----

Известково-щелочные стекла. Магнезальные и баритовые стекла. Свинцовые стекла. Боросиликатные стекла. Кварцевое стекло.

Глава 2. Минеральные изоляторы	153
Слюда	154
Керамические массы	156

Глава 3. Органические изоляторы	159
Смоли	159
Пластмассы	161
Волокнистые изоляторы	164
Каучук	165
Вакуумные замазки и сплавы	167

Часть третья. Мастики и составы

Глава 1. Цоколевочные мастики	168
Холодные мастики	170
Горячие мастики	172
Глава 2. Геттеры для осветительных ламп накаливания	176

Часть четвертая. Активные катоды

Глава 1. Торированный катод	186
Торированный вольфрам	187
Карбидированный катод	190
Глава 2. Оксидный катод	193
Теория активирования оксидного катода	194
Технология оксидного катода	198
Материал сердечника	

Состав покрытия. Способы покрытия. Отжиг и активирование. Свойства и применение оксидного катода

Глава 3. Бариевый катод	208
Подготовка сердечника	209
Источник паров металлического бария	210
Активирование катода	211
Свойства и применение бариевого катода	212

Часть пятая. Газы в электровакуумном производстве

Глава 1. Кислород и водород	5
Кислород	5
^a Свойства. Получение. Применение.	
Водород	5
Свойства. Получение. Применение. Очистка	
Глава 2. Азот и формовочный газ	5
Свойства. Получение. Применение. Очистка	
Формовочный газ	5
Глава 3. Инертные газы	5
Аргон	5
Свойства. Получение. Применение. Очистка	
Неон	5
Свойства. Получение и очистка. Применение	
Гелий	5
Глава 4. Газообразное топливо	5
Генераторный газ	5
Водяной генераторный газ	5
Карбюрация. Двойной водяной газ.	
Светильный газ	5
Нефтяной газ	5



Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
33	Табл. 4	$5,1 \times 63$	$5,1 \times 6,3$	авт.
70	Надпись на рис. 44	$\frac{\Omega \text{ мм}^2}{\text{м}}$	$\Omega \text{ см}$	"
112	13 снизу	$2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$	тип.
114	14 снизу	4HF_4	4HF	"
116	22 снизу	кальция	калия	авт.
118	Табл. 10	0,3	0,8	ред.
152	Подпись к рис. 93	(типа № 70)	(типа № 71)	авт.
190	16 снизу	поэтому	но этому	ред.
195	18 сверху	SiO	SiO_2	тип.
200	12 сверху	CaCO_2	CaCO_3	"
225	24 снизу	$0,008\%$	$0,002\%$	ред.
234	19 сверху	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2\text{Fe}(\text{OH})_3$	авт.