

УДК 621.3.032.21

А. П. КИСЛИЦЫН¹, А. А. ТАРАН¹, П. А. КОМОЗЫНСКИЙ¹, С. С. ОРДАНЬЯН²,
С. Л. АБАШИН¹¹ Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Украина² Санкт-Петербургский технологический институт
(технологический университет), Санкт-Петербург, Россия

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ С ВОЛЬФРАМОМ. ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРА И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ

Представлены результаты электронно-микроскопических исследований состава и структуры поверхности и приповерхностных слоев высокотемпературных композиционных катодных материалов на основе гафната бария-стронция с вольфрамом с различным процентным содержанием компонент. Исходная структура этих эмиттеров представляет собой в основном зерна вольфрама и гафната бария-стронция. В процессе активирования на поверхности катодов образуется пористый слой гафния и оксида гафния. Высокая эмиссионная активность этих материалов обусловлена адсорбцией бария и стронция на гафнии (оксиде гафния) вследствие диффузии бария и стронция через развитую систему пор.

Ключевые слова: катод, гафнат бария-стронция, вольфрам, структура, фазовый состав.

1. Общая постановка проблемы и ее связь с научно-практическими задачами, обзор публикаций и анализ нерешенных проблем

В первой части данной работы [1] были представлены результаты исследований эмиссионных свойств композиционных материалов в системе $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3 - W$. Было показано, что наибольшей эмиссионной способностью обладает состав, содержащий 24 мас. % W. При этом плотность тока эмиссии достигает 393 A/cm^2 при температуре 2000 К. Данный материал является перспективным катодным материалом для использования в полых катодах электрореактивных двигателей, различных электровакуумных и газоразрядных устройствах, источниках и ускорителях плазмы [2–4].

Следует отметить, что элементный состав и структура поверхности эмиттера оказывают существенное влияние на его эмиссионные свойства. Это обстоятельство обусловило проведение исследований изменений состава и структуры эмитирующей поверхности в исследуемой группе образцов в процессе их активирования и высокотемпературных испытаний. Результаты данных исследований приводятся в предлагаемой части статьи.

2. Цель исследований

Целью представленных исследований явилось изучение изменений состава и структуры поверхно-

сти и приповерхностных слоев композиционных катодных материалов в системе $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3 - W$ после проведения термоэмиссионных испытаний и выявление причин, обуславливающих различие эмиссионных свойств материалов в этой системе.

3. Результаты исследований

Образцы композиционных материалов на основе $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ с содержанием мелкодисперсного вольфрама 24, 40 и 60 % (по массе) были изготовлены традиционными методами порошковой металлургии с мундштуковым прессованием. После спекания полученных заготовок из них при помощи алмазного инструмента вырезались и торцевались катоды для лабораторного диода. Рабочие поверхности катодов исследовались на растровом электронном микроскопе РЭМ-106 с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором ЭДАР. Разрешающая способность микроанализатора составляет 0,143 кэВ на уровне линии $Mn K_{\alpha}$ (5,898 кэВ). Относительная ошибка содержания элементов в исследуемых образцах составляет 4% при концентрациях, больших 10%; 10% при концентрациях 1...10%; и 50% - при концентрациях до 1%. Особенности используемого энергодисперсионного микроанализатора и программного обеспечения к нему таковы, что линия бария M_{α} (0,790 кэВ) и единственная линия кислорода K_{α} (0,528 кэВ) в отображаемом спектре достаточно часто формируют общий контур. Это приводит к суще-

ственному уменьшению точности определения содержания кислорода в образцах, содержащих кислород и барий. По этой причине при определении предполагаемого фазового состава нами считалось, что в приповерхностных слоях образцов кислорода достаточно для образования кислородсодержащих фаз.

Катоды исследовались непосредственно перед высокотемпературными эмиссионными испытаниями и сразу после них. Представленные электронно-микроскопические изображения поверхностей образцов были получены в отраженных электронах. Изображения поверхностей перед эмиссионными испытаниями представлены на рис. 1, а после – на рис. 2. Верхний ряд изображений соответствует малым увеличениям и дает общую картину поверхностей, удобную для сравнения их состояний для катодов с различным содержанием вольфрама (24, 40 и 60 % W). На изображениях светлые участки соответствуют зернам вольфрама. Видно, что даже в исходном состоянии вольфрам во всех образцах распределен неравномерно.

Более детальные изображения поверхностей, представленных в нижнем ряду рис. 1, свидетельствуют о том, что приповерхностные области исследуемых композиционных материалов вне зависимости от содержания в них вольфрама имеют характерную зернистую структуру. Интересным является тот факт, что уже после спекания размеры зерен гафнатов достигают величин 5...7 мкм, а зерен вольфрама – 20...50 мкм. Отметим, что исходные компоненты соответствовали фракциям с размерами не более

1 мкм. Такое увеличение размеров зерен в образцах может быть обусловлено многими факторами, среди которых:

- высокая склонность вольфрама к конгломерации;
- локальные отклонения концентраций компонент от выбранных значений на этапе гомогенизации пресс-порошка [5];
- вторичная рекристаллизация исходных зерен, протекающая в течение достаточно длительного времени спекания (~1 ч) при высокой температуре.

На электронно-микроскопических изображениях рабочих поверхностей образцов в исходном состоянии (рис. 1) и прошедших высокотемпературные испытания (рис. 2) можно выделить области, характерные для всех образцов вне зависимости от их исходного состава. Эти области имеют достаточно близкие между собой структуру и фазовый состав. Предполагаемый фазовый состав выделенных областей рассчитывался на основании данных микроанализа об элементном составе областей. Результаты приведены в табл. 1 для различных стадий испытаний (Исх – исходный; 20, 30, 40 и 80 ч – длительность испытаний в часах).

На изображениях поверхностей образцов перед испытаниями (рис. 1) и после них (рис. 2) цифрой 1 отмечены самые светлые области поверхности, которые представляют собой зерна вольфрама с некоторым количеством адсорбированных на них соединений гафния, бария и стронция. Цифрами 2 и 3 отмечены серые области, которые состоят в основном из фаз, содержащих гафний, барий и стронций.

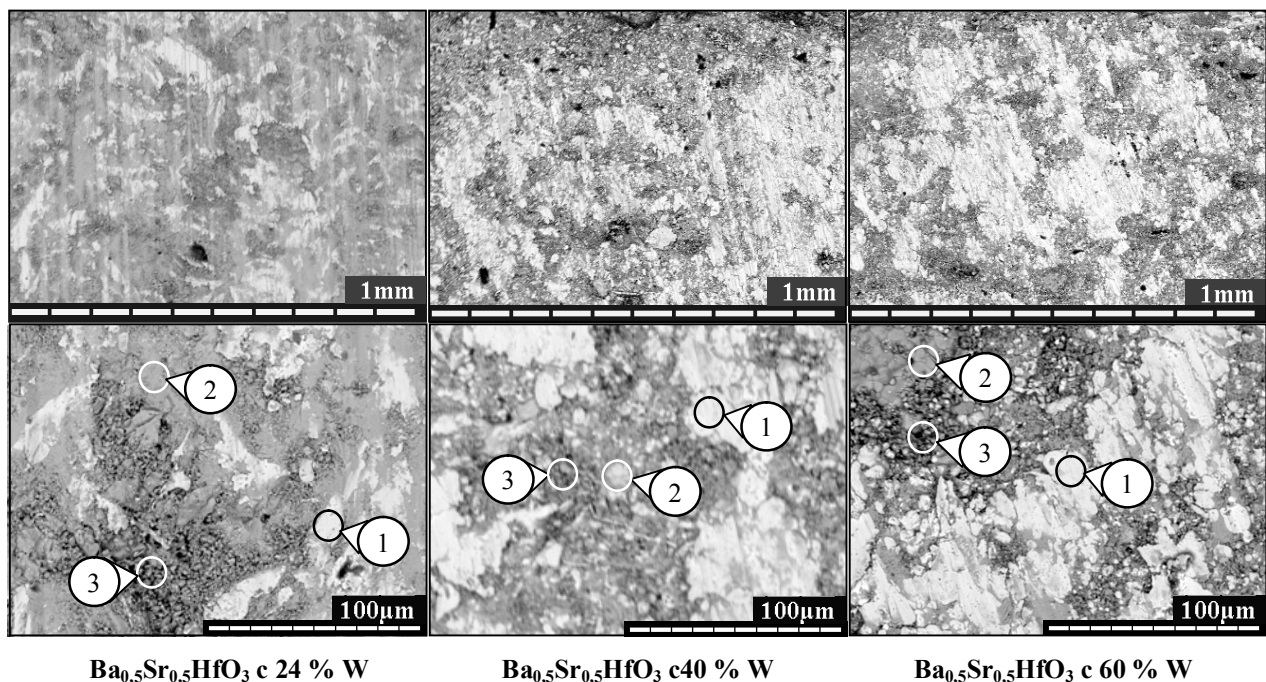
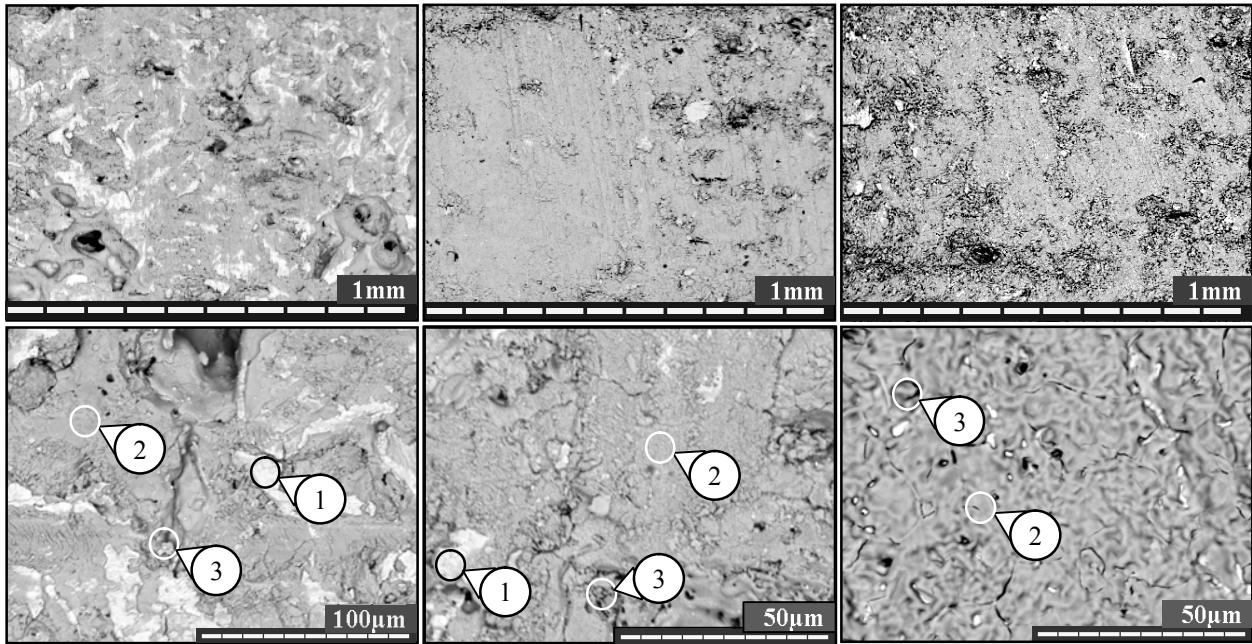


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение рабочих поверхностей катодов в отраженных электронах перед эмиссионными испытаниями: верхний ряд – общий вид рабочих поверхностей; нижний ряд – характерные области поверхностей



Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ с 24 % W

Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ с 40 % W

Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ с 60 % W

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение рабочих поверхностей катодов в отраженных электронах после эмиссионных испытаний:
 верхний ряд – общий вид рабочих поверхностей; нижний ряд – характерные области поверхностей

Таблица 1
 Рассчитанное содержание фаз в приповерхностном слое образцов до и после эмиссионных испытаний

	Ba _{0,5} Sr _{0,5} HfO ₃ с 24 % W			Ba _{0,5} Sr _{0,5} HfO ₃ с 40 % W			Ba _{0,5} Sr _{0,5} HfO ₃ с 60 % W					
	Стадия испытаний	Фазовый состав по областям, мас. %			Стадия испытаний	Фазовый состав по областям, мас. %			Стадия испытаний	Фазовый состав по областям, мас. %		
		Обл 1	Обл 2	Обл 3		Обл 1	Обл 2	Обл 3		Обл 1	Обл 2	Обл 3
Ba _{0,5} Sr _{0,5} HfO ₃	Исх.	1,03	37,39	39,45	Исх.	0,0	51,57	35,77	Исх.	0,00	52,16	44,44
	40 ч	4,82	36,09	35,74	20 ч	0,82	8,92	9,73	30 ч	–	1,08	1,04
	80 ч	0,00	0,00	0,00	40 ч	0,98	0,00	0,00				
BaHfO ₃	Исх.	0,00	14,66	12,71	Исх.	2,73	12,46	0,00	Исх.	0,56	5,18	6,40
	40 ч	3,35	14,63	11,81	20 ч	0,00	0,00	0,00	30 ч	–	1,43	0,00
	80 ч	0,00	2,28	9,39	40 ч	0,00	1,09	0,00				
SrHfO ₃	Исх.	1,34	0,00	0,00	Исх.	0,00	0,00	11,72	Исх.	0,00	0,00	0,00
	40 ч	0,0	0,00	0,00	20 ч	13,64	4,50	2,13	30 ч	–	0,00	0,56
	80 ч	6,94	0,00	0,00	40 ч	27,45	0,00	0,00				
HfO ₂	Исх.	0,97	12,91	16,76	Исх.	0,00	0,00	0,00	Исх.	0,00	27,94	29,39
	40 ч	11,82	14,63	17,17	20 ч	0,00	17,01	18,72	30 ч	–	15,34	17,34
	80 ч	0,00	17,21	18,35	40 ч	0,00	17,22	15,86				
BaO	Исх.	0,00	0,00	0,00	Исх.	0,00	0,00	0,00	Исх.	0,00	0,00	0,00
	40 ч	0,00	0,00	0,00	20 ч	0,00	0,00	0,00	30 ч	–	0,00	0,00
	80 ч	0,00	0,00	0,00	40 ч	0,00	0,00	0,00				
SrO	Исх.	0,00	0,00	0,00	Исх.	0,00	0,00	0,00	Исх.	0,00	0,00	0,00
	40 ч	0,00	0,00	0,00	20 ч	11,6	0,00	0,00	30 ч	–	0,00	0,00
	80 ч	24,05	0,00	0,00	40 ч	7,22	0,00	0,00				
Hf	Исх.	1,90	13,50	11,15	Исх.	11,32	34,06	7,05	Исх.	13,90	0,00	0,00
	40 ч	6,89	17,76	14,50	20 ч	6,46	67,34	65,56	30 ч	–	75,35	64,92
	80 ч	0,00	78,08	66,74	40 ч	0,00	74,21	67,41				
W	Исх.	94,76	13,89	12,00	Исх.	85,95	1,90	45,46	Исх.	85,54	11,31	14,01
	40 ч	73,12	16,89	20,78	20 ч	79,07	2,23	3,86	30 ч	–	6,80	15,78
	80 ч	68,12	2,43	5,52	40 ч	64,35	7,48	16,73				
O ₂	Исх.	0,00	7,65	7,93	Исх.	0,00	0,00	0,00	Исх.	0,00	3,41	5,77
	40 ч	0,00	0,00	0,00	20 ч	0,00	0,00	0,00	30 ч	–	0,00	0,36
	80 ч	0,89	0,00	0,00	40 ч	0,00	0,00	0,00				

Различие областей 2 и 3 заключается в том, что область 3 соответствует более пористой структуре поверхности (состоящей из нагромождения мелких кристаллов). В исходном состоянии на участках, соответствующих этим областям фиксируется заметное количество свободного кислорода, что может быть связано с высокой сорбционной способностью гафнатов.

Изображения, представленные на рис. 1 и 2, и данные табл. 1 позволяют отметить, что в процессе эмиссионных испытаний образцов, которые были проведены при температурах до 2000 К, происходят заметные изменения как их структуры, так и фазового состава рабочих поверхностей. У образцов с 40 и 60 мас. % W их поверхности после эмиссионных испытаний (электронно-микроскопические изображения) выглядят достаточно однородно серыми с незначительными включениями светлых областей (см. рис. 2). Поверхности всех образцов являются относительно гладкими и обладают некоторым микрорельефом: хорошо видны борозды, получившиеся в результате начальной механической обработки. Эти борозды видны на изображениях поверхности как до эмиссионных испытаний (см. рис. 1), так и после них (см. рис. 2). Сохранение этих борозд в процессе высокотемпературных нагревов свидетельствует о малой скорости испарения гафната бария-стронция.

Приповерхностный слой всех образцов после эмиссионных испытаний представляет собой преимущественно фазы Hf и HfO₂. Подобная перестройка приповерхностных слоев отмечалась ранее [6–8]. Такие же перестройки наблюдались и при высокотемпературном отжиге тонких пленок SrHfO₃ [9].

У образцов с 24 мас. % W обогащение поверхности фазами Hf и HfO₂ происходит медленнее по сравнению с другими исследованными катодными материалами. Так, на поверхности образцов с 60 мас. % W содержание фаз Hf и HfO₂ достигает 93 мас. %, через 30 часов испытаний, а для композита с 24 мас. % W составляет 91 мас. % после 80 часов. На основании этого, с учетом результатов проведенных исследований, можно утверждать, что в композиционных материалах Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ – W равновесное состояние поверхности будет иметь место при наличии фаз гафния и оксида гафния.

Сходство фазовых составов областей 2 и 3 у образцов всех составов не обеспечивает сходства их структур. Различие структур хорошо видно при сопоставлении изображений поверхностей, представленных на рис. 2 (нижний ряд для Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ +60% W) и рис. 3. Поверхность области 2 у образцов с 24 мас. % W пористая с характерным размером пор ~ 0,2 мкм. Такая высокая пористость, без со-

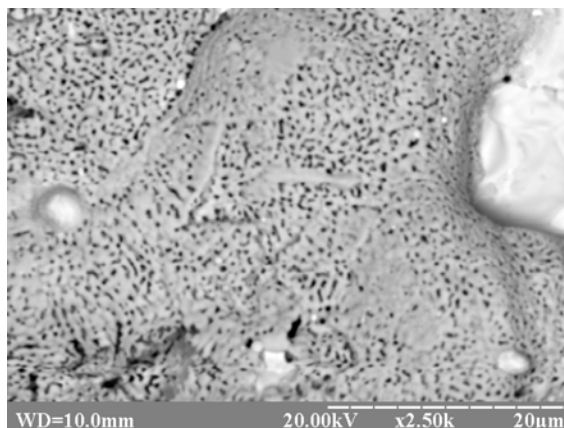


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение участка (Обл. 2) рабочей поверхности катода Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ с 24 % W после эмиссионных испытаний

мнения, обеспечивает высокую скорость диффузионной доставки бария и стронция из объема образцов к эмитирующей поверхности. При этом адсорбированные на поверхности фаз Hf и HfO₂ барий и стронций обеспечивают повышенную эмиссионную способность образцов Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ – 24 % W.

Следует обратить внимание на тот факт, что структура поверхности Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ с 24 % W после высокотемпературных испытаний оказывается заметно более разнообразной, чем у других образцов (с содержанием вольфрама 40 и 60 мас. % W). Наиболее заметно это разнообразие проявляется по краям эмитирующей поверхности (рис. 4). Здесь наблюдаются высокопористые структуры, зерна вольфрама, пластинчатые структуры гафния и вольфрама, «вздутия» и игольчатые структуры. Вблизи игольчатых структур по границам зерен наблюдаются кораллоподобные структуры, изображение которых представлено на рис. 5. Эти структуры обладают большой площадью поверхности, что должно способствовать диффузионной доставке бария и стронция на эмитирующую поверхность.

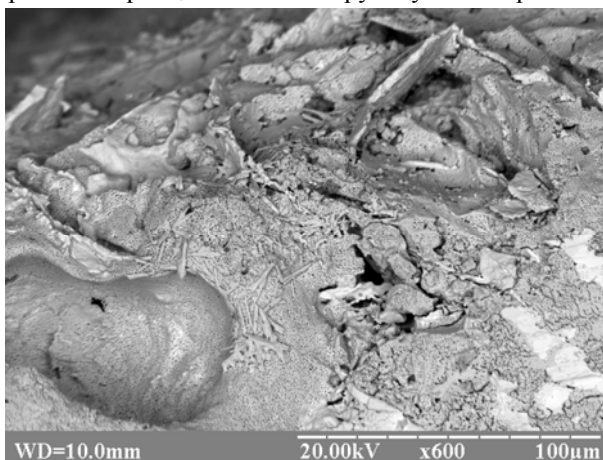


Рис. 4. Граничный участок рабочей поверхности катода Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO₃ – 24% W после эмиссионных испытаний (разнообразие структур)

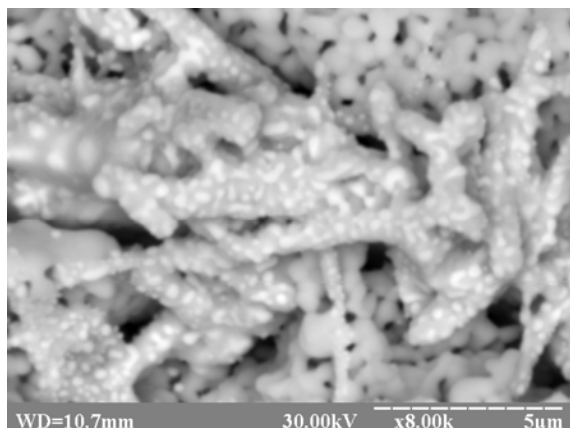


Рис. 5. Кораллоподобная структура на рабочей поверхности катода $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3 - 24\% W$ после эмиссионных испытаний

К сожалению элементный и фазовый состав этих структур идентифицировать не удалось.

Выводы

Изучены состав и структура композиционных катодных материалов в системе $(Ba_{0,5}Sr_{0,5})HfO_3 - W$ до и после проведения эмиссионных испытаний.

Установлено, что на этапе спекания имеет место изменение фазового состава по отношению к задаваемой условной формулой. Это скорее всего связано со взаимодействием гафната $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ с зернами вольфрама при температурах спекания.

Наличие стронция в композиционном материале приводит к повышению стабильности фазового состава эмитирующей поверхности и появлению многообразия структур на рабочих поверхностях образцов $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ с 24 % W.

Все фазы (кроме Hf и HfO_2) являются неравновесными, и их содержание на поверхности уменьшается с течением времени высокотемпературных испытаний. В образцах с повышенным содержанием вольфрама формируется более плотная структура, затрудняющая диффузионную доставку бария на эмитирующую поверхность. В образцах с малым содержанием вольфрама приповерхностный слой высокопористый.

Эмиссионная активность композиционного материала $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ с 24 % W обуславливается адсорбцией бария и стронция на высокопористой поверхности из Hf и HfO_2 .

Литература

1. Исследования композиционного материала на основе $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ с вольфрамом. Часть 1. Термомиссионные свойства [Текст] / А. П. Кислицын, А. А. Таран, П. А. Комозынский, С. С. Орданьян // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2013. – №5 (102). – С. 26 – 31.
2. Bauer, K.-D. *Electrode for discharge lamp* [Text]: US Pat. 5880558; Int. Class HOJ 017/04 / K.-D.Bauer. – № 847547; appl. 23.04.1997 ; publ. 24.04.1996.
3. *Emission materials for discharge lamps and methode for manufacturing electrode structures with such materials* [Text] : US Pat. 5744905; Int. Class HOIJ 1/62 / V. Mehrotra, H. S. Betrabet, D. R. Woodward et al.; Assignee : Philips Electronics North America Corporation, New York. – №363182; appl. 23.12.1994; publ. 28.04.1998.
4. Матеріал для термоелектронного катода [Текст] : пат. на винахід 97045 (Україна): МПК 7 HOIJ 1/00 / О. П. Кислицын, А. О. Таран, Є. К. Островський, С. С. Орданьян, П. А. Комозинський (Україна); заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського «Харк. авіац. ін-т». – № а 2010 11383; заявл. 24.09.2010; надрук. 26.12.2011, Бюл. № 24. – 3 с.
5. Орданьян, С. С. Функциональная керамика в системе $LaB_6-SiC-B_4C$ [Текст] / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, А. А. Таран // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2013. – № 6. – С. 3 – 8.
6. Таран, А. А. Изменение структуры катодных материалов на основе $BaHfO_3 - W$ при импульсном токоотборе [Текст] / А. А. Таран, А. П. Кислицын // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2013. – №4 (101). – С. 95 – 99.
7. *Thermionic properties of sintered $Ba_xSr_{1-x}HfO_3$ with tungsten* [Text] / A. Taran, O. Kyslytsyn, S. Ordanjan, P. Komozynskiy // *12th European meeting on Ferroelectricity EMF 2011*. – 2 p. – Mode access: <http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr/fichiers/booklet-EMF-2011.pdf>. – 13.05.2014.
8. *Effect of tungsten on thermionic properties and structure in $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$* [Text] / A. Taran, O. Kyslytsyn, S. Ordanjan, P. Komozynskij // *4th Int. Symp. on Structure. – Property Relationships in Solid State Materials SPSSM-4: Program & Abstract. – Bordeaux, France, 2012*. – P. 56.
9. *Structural and optical properties of sol-gel Ce^{3+} -doped strontium hafnate waveguiding thin films* [Text] / M. Villanueva-Ibafiez, C. Le Luyer, O. Marty // *Advances in photonics and applications : Proceedings international workshop on photonics and application. – Hanoi, 2004*. – P. 291-296.

Поступила в редакцию 13.05.2014, рассмотрена на редколлегии 20.05.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. каф. авиационного материаловедения Я. С. Карпов, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ З ВОЛЬФРАМОМ. ЧАСТИНА 2. СТРУКТУРА ТА СКЛАД ПОВЕРХНІ

О. П. Кислицын, А. О. Таран, П. А. Комозинський, С. С. Орданьян, С. Л. Абашин

Наведено результати електронно-мікроскопічних досліджень складу та структури поверхні та приповерхневих шарів високотемпературних композиційних катодних матеріалів на основі гафнату барію-стронцію з вольфрамом з різним процентним вмістом компонент. Вихідна структура цих емітерів являє собою в основному зерна вольфраму та гафнату барію-стронцію. В процесі активування на поверхні катодів утворюється пористий шар гафнію і оксиду гафнію. Висока емісійна активність цих матеріалів зумовлена адсорбцією барію і стронцію на гафнії (оксиді гафнію) внаслідок дифузії барію і стронцію через розвинуту систему пор.

Ключові слова: катод, гафнат барію-стронцію, вольфрам, структура, фазовий склад.

INVESTIGATIONS OF THE COMPOSITE MATERIAL BASED ON $Ba_{0,5}Sr_{0,5}HfO_3$ WITH TUNGSTEN. PART 2. SURFACE STRUCTURE AND COMPOSITION

O. P. Kyslytsyn, A. O. Taran, P. A. Komozynskij, S. S. Ordanjan, S. L. Abashin

Electron microscopic investigation results of the surface and near-surface layers composition and structure are presented for the high temperature composition cathode materials based on barium-strontium hafnate with tungsten and different components percentage. Initial structure of that emitters is generally tungsten grains and barium-strontium hafnate. There is the porous hafnium and hafnium oxide layer on the cathode surface during activation process. The high emission activity of this cathode is caused by barium and strontium adsorption on hafnium (hafnium oxide) which diffuse through the developed pores.

Key words: cathode, barium-strontium hafnate, tungsten, structure, phase composition.

Кислицын Александр Петрович – канд. техн. наук, доцент, доцент каф. физики, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: apkyslytsyn@mail.ru.

Таран Анатолий Алексеевич – д-р техн. наук, проф., зав. каф. физики, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: anatoliytaran@rambler.ru.

Комозинський Петр Адамович – канд. техн. наук, доцент, доцент каф. физики, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина.

Орданьян Сергей Семенович – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии тонкой технической керамики, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия, e-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Абашин Сергей Леонидович – канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник каф. прочности, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: lem@khai.edu.