

## Стабилизация микроструктуры вольфрамовых каркасов импрегнированных металлопористых катодов

О. И. Гетьман, В. В. Скороход, Н. А. Крылова

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: [getman@ipms.kiev.ua](mailto:getman@ipms.kiev.ua)

*Исследованы изменения структуры вольфрамовых каркасов импрегнированных металлопористых катодов (МПК) в зависимости от среднего размера частиц порошка и технологии изготовления после длительной работы в циклическом режиме нагрева при температурах 950—1200 °С. Проанализированы пути увеличения термической стабильности микроструктуры вольфрамовых каркасов МПК.*

**Ключевые слова:** импрегнированный металлопористый катод, вольфрамовый каркас, микроструктура, размер и плотность пор, размер частиц вольфрама.

Импрегнированный металлопористый катод (МПК) состоит из вольфрамового каркаса (пористость 18—30%), в порах которого находится барийсодержащее эмиссионно-активное вещество (ЭАВ). Эмиссионные свойства МПК определяются свойствами приповерхностного слоя эмитирующей поверхности, состав и структура которой формируются при высокотемпературном активирующем нагреве при температурах 1150—1200 °С в вакууме  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Па. Здесь и далее указана температура яркостная, измеренная пирометром по молибденовому керну МПК. При нагреве в результате химического взаимодействия ЭАВ и вольфрама образуется барий, который диффундирует на поверхность МПК и формирует на ней путем миграции, сорбции, коалесценции и десорбции собственно активный электронный эмитерный слой. Толщина поверхностного эмитерного слоя, определяющего эти свойства, близка к толщине моноатомного слоя. Эмиссионные свойства таких катодов обеспечиваются моноатомными пленками Ва—О и Ва и объемными образованиями (кристаллитами) оксидов ВаО—СаО на зернах вольфрама, а также на ЭАВ. В процессе эксплуатации катода изменяется структура эмитерного слоя в результате испарения Ва, ВаО и СаО и разрушающего действия ионной и электронной бомбардировок поверхности катода. Однако, несмотря на эти процессы, структура эмитерного слоя на поверхности МПК возобновляется путем диффузии и миграции атомов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) и кислорода из объема каркаса. Для увеличения долговечности МПК нужно обеспечить постоянную скорость доставки активных веществ на поверхность. Поэтому основным требованием к вольфрамовым каркасам является устойчивость их поровой структуры в течение всего срока службы при рабочих температурах 1000—1150 °С в циклическом режиме нагрева.

Скорость доставки активных веществ зависит от конкурирующих транспортных механизмов — миграционного по стенкам пор каркаса и кнуд-

сеновского через открытые поры. Мощность этих потоков определяется параметрами микроstructures каркаса — миграционный поток пропорционален размеру пор, а кнудсеновский — размеру пор в кубе. Атомы в кнудсеновском потоке не могут сами по себе выйти на поверхность и только их миграция по стенкам пор обеспечивает доставку Ва на поверхность катода.

Для увеличения долговечности МПК предложено использовать двухслойный катод, внешний слой которого состоит из пористой мелкозернистой структуры, уменьшающий бесполезный кнудсеновский поток и увеличивающий миграционный [1]. При этом нижний слой, не имеющий непосредственно выхода к поверхности, может быть образован крупнозернистой структурой. Согласно расчетам, такой МПК позволит увеличить срок службы катодов на один-два порядка. Главная трудность получения двухслойной микроstructures состоит в создании стабильной дисперсной поровой микроstructures верхнего слоя металлического каркаса из зерен размером 50—100 нм [1]. В связи с этим исследования изменений микроstructures МПК с использованием порошков W различной дисперсности являются актуальными.

В результате испарения ЭАВ поры в приповерхностной области становятся свободными, что приводит к уменьшению пористости при рабочей температуре катода. Микроstructure поверхности вольфрамовых каркасов МПК изменяется, что выражается в уменьшении количества пор и увеличении их размеров. На эти процессы большое влияние оказывает неоднородность пор по размерам в исходных каркасах, что обусловлено неоднородностью распределения частиц по размерам исходного порошка вольфрама.

В работе исследованы следующие пути повышения стабильности структуры каркасов:

получение однородной поровой микроstructures каркасов путем повышения однородности распределения частиц по размерам исходных порошков вольфрама;

уменьшение движущей силы спекания за счет применения более крупных порошков W, а также порошка W, легированного небольшими добавками частиц  $Sc_2O_3$ .

Кроме этого, исследовано влияние пористости и технологии изготовления каркасов на стабильность их структурных характеристик.

В работе проведено сравнение стабильности поровой и зеренной структуры каркасов МПК после испытаний при повышенной температуре 1200 °С в циклическом режиме: 25 мин включено, 5 мин — выключено. Вольфрамовые каркасы изготовлены из порошков W марки ВЧДК фракций А и В со средними размерами частиц  $D_v = 4$  и 1 мкм соответственно, а также порошков W марки ВА со средним размером частиц 5,9 и 7,8 мкм. Значения среднего размера частиц  $D_v$  определяли по формуле Козени согласно методике, изложенной в работе [2]. Температуру МПК измеряли оптическим микропирометром ОМП-054 по верхней части молибденового керна вблизи эмитирующей поверхности.

Регулирование дисперсности порошков W и повышение однородности распределения частиц порошка по размерам проводили, осуществляя предварительный отжиг порошков с контролируемым размолом. Температура отжига для порошков W марки ВЧДК фракций А и В составляла

1600—1650 и 1100 °С соответственно, а W марки ВА — 2000 °С. Предварительно обработанные порошки W характеризуются скругленной формой частиц, более высокой однородностью распределения частиц по размерам и пониженной активностью при спекании по сравнению с исходными. Композитные смеси порошков W—(1, 5 и 10% (об.)) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены химическим осаждением азотнокислого скандия на поверхность предварительно обработанных порошков W марки ВЧДК фракции А ( $D_v = 4$  мкм) с последующим разложением соли [3].

Для испытаний изготовлены два типа МПК — прессованно-импрегнированные МПК (1-й тип) и импрегнированные МПК (2-й тип), отличающиеся технологиями изготовления. Прессованно-пропитанные МПК 1-го типа изготавливают прессованием порошка вольфрама в молибденовом стакане необходимым давлением для получения требуемой пористости и затем пропитывают их ЭАВ. При изготовлении импрегнированных МПК 2-го типа прессованные диски из порошка W спекают при температурах 1900—2000 °С до получения требуемой пористости и пропитывают ЭАВ. Поверхность МПК обоих типов подвергали ионному травлению для удаления деформированного слоя после механической обработки.

Эволюцию морфологии и структуры поверхности МПК после испытаний наблюдали в РЭМ. Измерение структурных характеристик каркасов МПК проводили методом количественной металлографии на шлифах, изготовленных из катодов. Основными характеристиками пористых каркасов МПК приняты: пористость (П), средний размер пор  $D_p$ , плотность пор  $\rho$  (количество пор на 1 см<sup>2</sup>), средний размер зерен  $D_z$  и среднее расстояние между порами  $D_{рмп}$ .

Наиболее существенные изменения микроструктуры поверхности МПК 1-го типа происходят в каркасах, изготовленных из высокодисперсных порошков W (рис. 1). После испытаний МПК в течение 3000 ч в каркасах из высокодисперсных порошков W ( $D_v = 1$  мкм) средние размеры зерен и пор увеличиваются с 1,6 до 2,6 мкм и с 1 до 2 мкм соответственно, а плотность пор уменьшается от  $2,4 \cdot 10^7$  до  $1,5 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>. В каркасах МПК из более крупных порошков W ( $D_v = 4$  мкм) незначительно уменьшились плотность и средний размер пор с  $3,7 \cdot 10^6$  до  $2,6 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup> и с 2,2 до 2,0 мкм соответственно и увеличилось  $D_{рмп}$  с 9,1 до 13,0 мкм при постоянном размере зерен  $D_z = 4,1$  мкм.

Более высокую стабильность микроструктуры проявили каркасы из вольфрамовых порошков марки ВА. Результаты изучения микроструктуры каркасов МПК обоих типов из крупных порошков W марки ВА и их эволюция после испытаний представлены на рис. 2 и в табл. 1. Исходные каркасы катодов имели разную пористость — 20 и 27%. Для всех каркасов количество пор размерами до 7 мкм составляло более 98%, а плотность пор — более  $6 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>. Каркасы МПК 1-го и 2-го типов, изготовленные из порошка W одной и той же дисперсности со средним размером частиц 5,9 мкм (партии 1, 2 и 3) и отличающиеся режимами консолидации, характеризуются различной исходной структурой. Каркасы МПК 2-го типа имеют больший размер пор и в 2 раза меньшую их плотность, в отличие от каркасов МПК 1-го типа, что объясняется процессами уплотнения при прессовании и спекании.

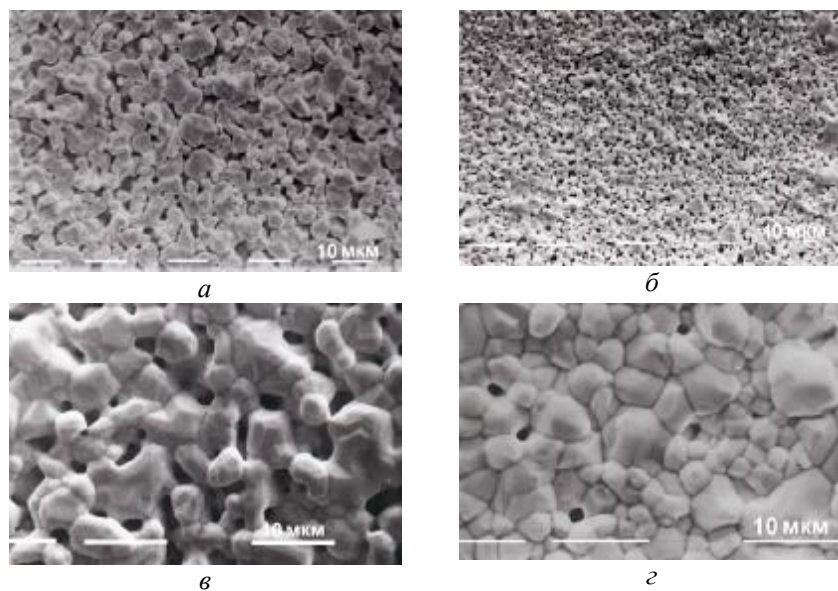


Рис. 1. Микроструктура поверхности МПК 1-го типа: *а, б* — исходные; *в, г* — после циклических испытаний в течение 3000 ч. Размер частиц порошка W марки ВЧДК — 1 (*а, в*) и 4 мкм (*б, г*).

Поровая структура исходных каркасов МПК зависит от пористости, размера частиц  $W$  и технологии изготовления (рис. 3). При одинаковой пористости средний размер пор  $D_p$  больше, а плотность — меньше в каркасах, полученных из более крупного порошка. Каркасы МПК 1-го типа (партии 1, 3, 4) имеют более узкое распределение пор по размерам, чем каркасы МПК 2-го типа (партия 2). Кривые распределения пор по размерам для всех каркасов представлены в диапазоне до 7 мкм, поскольку количество пор с размерами до 7 мкм составляло более 98%. "Хвост" распределения пор по размерам в исходных каркасах тянется до 14 мкм, а в каркасах после испытаний — до 22 мкм.

В структуре каркасов МПК, которые прошли испытание в течение 3000 ч, наблюдаются плотные участки вследствие локального уплотнения при спекании, в результате чего уменьшается количество пор, увеличиваются средние размеры  $D_p$  и  $D_{рмп}$ , а также растет количество очень больших пор, которые не фиксированы в исходных образцах (рис. 2 и 4). Максимальные изменения происходят в каркасах с наибольшей пористостью (партия 1) в течение 3000 ч и более (рис. 2, *б* и табл. 1). Наименьшими изменениями параметров структуры характеризуются каркасы МПК 2-го типа, а в случае МПК 1-го типа — при использовании порошка вольфрама с  $D_q = 7,8$  мкм.

Эволюция микроструктуры и морфологии поверхности МПК партий 1 и 2 после ионного травления и испытаний приведена на рис. 5. Видно, что при больших временах испытаний (до 8—10,5 тыс. ч) плотность пор уменьшается до  $1,2 \cdot 10^6$  и  $9,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  для партий 1 и 2 соответственно. При этом размеры зерен и пор изменяются незначительно.

Наши экспериментальные результаты и выводы расходятся с данными испытаний на долговечность МПК, установленными ранее в работе [4].

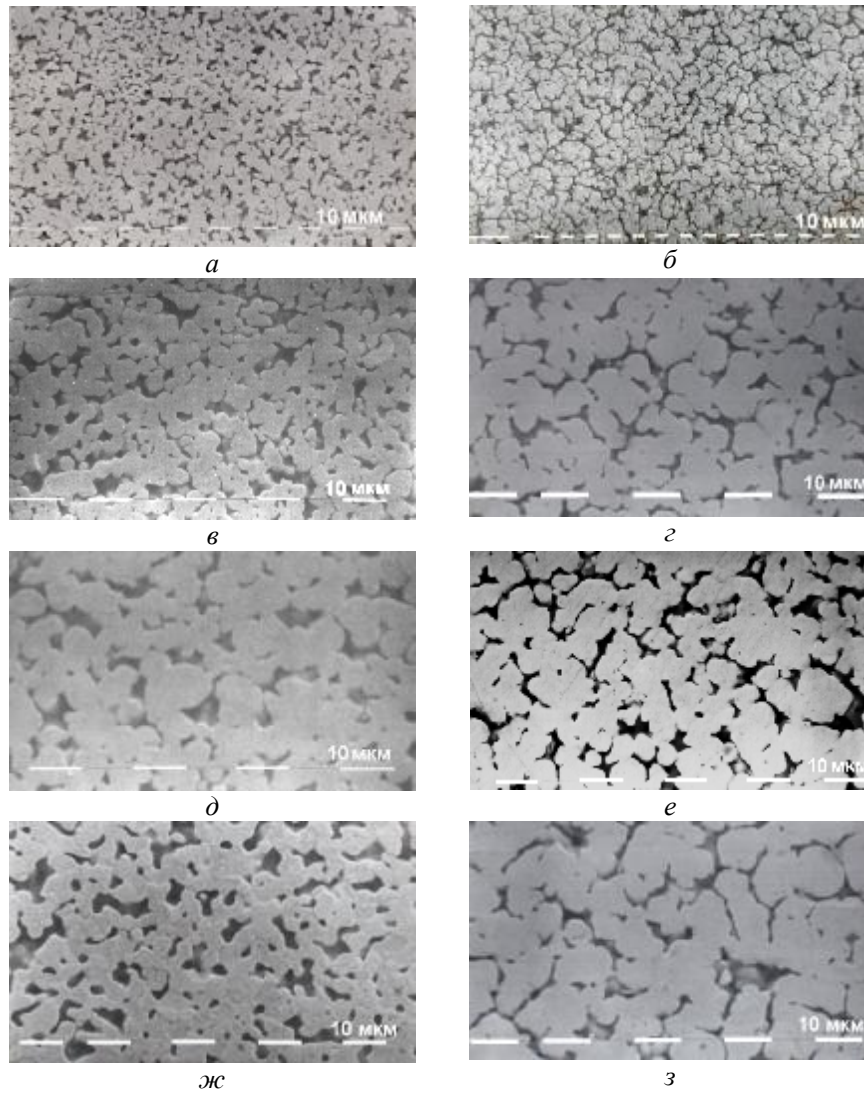
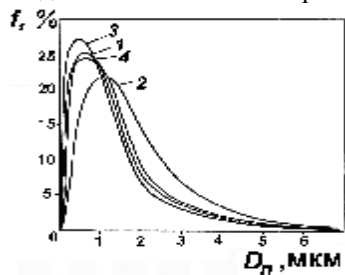


Рис. 2. Микроструктура каркасов МПК 1-го типа партии 1 (*а, б*), партии 3 (*в, г*), партии 4 (*д, е*) и МПК 2-го типа партии 2 (*ж, з*): *а, в, д, ж* — исходные МПК; *б, г, е, з* — МПК после испытаний в циклическом режиме при температуре 1200 °С в течение 3000 ч.

Авторы исследовали влияние пористости каркасов в интервале 20—35% на долговечность МПК при температуре испытаний 1250 °С и установили,



что наибольшим сроком службы (~800 ч) обладают катоды с пористостью 25%. Наименьшую долговечность (~300 ч) имели катоды с пористостью 20%. При

Рис. 3. Распределение по размерам пор в каркасах МПК: 1—4 — номер партии МПК (табл. 1).

**Т а б л и ц а 1. Влияние технологических параметров изготовления на стабильность микроструктурных характеристик  $\rho$ ,  $D_n$ ,  $\Pi$ ,  $D_{рмп}$  каркасов МПК из порошков W марки ВА при испытаниях на долговечность**

Номер партии МПК	Тип МПК и технологические параметры изготовления *	$t$ , ч	$\rho$ , $\cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$	$D_n$ , мкм	$\Pi$ , %	$D_{рмп}$ , мкм
1	1-й тип, $D_n = 5,9$ мкм, $P_{пр} = 1,3$ ГПа, $\Pi_{пр} = 27\%$	0	13,5	1,6	27	5,0
		1000	10,8	1,6	—	—
		2000	8,4	2,2	—	—
		3000	9,8	2,0	23	6,0
2	2-й тип, $D_n = 5,9$ мкм, $P_{пр} = 0,79$ ГПа, $\Pi_{пр} = 30\%$ $T_{сп} = 2000$ °С, $t_{сп} = 1$ ч $\Pi_{сп} = 20\%$	0	6,0	2,0	20	10,1
		3000	5,5	2,0	16	9,5
3	1-й тип, $D_n = 5,9$ мкм, $P_{пр} = 1,65$ ГПа, $\Pi_{пр} = 20\%$	0	10,6	1,5	20	6,0
		3000	9,7	1,3	19	7,7
4	1-й тип, $D_n = 7,8$ мкм, $P_{пр} = 1,65$ ГПа, $\Pi_{пр} = 20\%$	0	8,5	1,6	20	8,8
		3000	8,1	1,7	20	7,4

\*  $t$  — время испытаний;  $P_{пр}$  — давление прессования;  $\Pi_{пр}$ ,  $\Pi_{сп}$ ,  $\Pi$  — пористость прессованного, спеченного каркасов и после испытаний соответственно;  $\rho$  и  $D_n$  — плотность и средний размер пор;  $D_{рмп}$  — среднее расстояние между порами;  $T_{сп}$  и  $t_{сп}$  — температура и время спекания каркасов.

увеличении пористости свыше 25% срок службы МПК изменяется незначительно. Эти расхождения можно объяснить следующими факторами. Во-первых, все исследованные в этой работе МПК покрыты пленкой Os—Ir—Al. Известно, что пленки платиновых металлов нивелируют эмиссионные свойства МПК, отличающихся как пористой структурой каркасов, так и составом эмиссионного вещества [5]. Металлопористые катоды, покрытые пленками, имеют меньшую долговечность, чем катоды без покрытий. Установлено, что уменьшение тока эмиссии катода с пленкой вызвано изменением фазового состава пленки и ее деградацией [6]. Во-вторых, авторы использовали W марки ВЧДК фракции А без предварительной обработки, который характеризуется широкой полидисперсностью и, следовательно, образует неравномерную поровую структуру каркасов.

Таким образом, в процессе испытаний скорость структурных изменений в каркасах из высокодисперсных порошков W вследствие избытка свободной энергии выше, чем в каркасах из более крупных порошков.

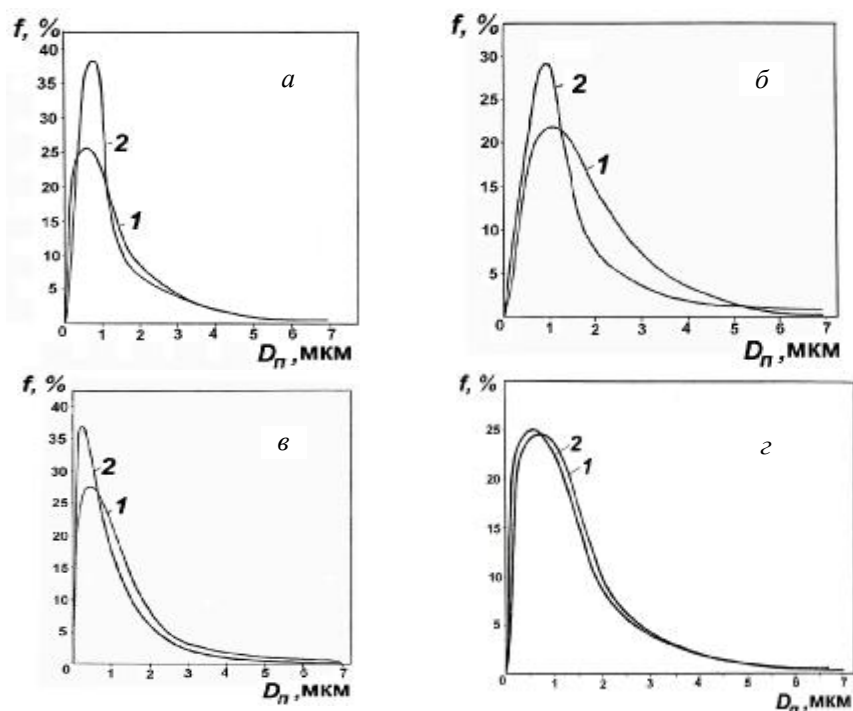


Рис. 4. Распределение по размерам пор в каркасах МПК из порошков W марки ВА: 1 — исходный МПК; 2 — после испытаний в течение 3000 ч: а—г — партии 1—4 соответственно.

Рассмотрим изменение микроструктуры каркасов МПК на основе W—(1, 5 и 10% (об.))  $Sc_2O_3$ . Добавки  $Sc_2O_3$ , помимо торможения процессов уплотнения каркасов при спекании [7], оказывают существенное влияние на эмиссионные свойства МПК, снижая величину работы выхода, что эквивалентно уменьшению рабочей температуры катода на 200—250 °С [5]. Поэтому снижение рабочей температуры МПК будет обеспечивать стабильность параметров микроструктуры каркаса более длительное время, как это видно на рис. 6, на котором показана кинетика изменения плотности пор на поверхности МПК при разных температурах. Данные по эволюции поровой структуры каркасов на основе W—(1, 5 и 10% (об.))  $Sc_2O_3$  в процессе испытаний приведены на рис. 7 и в табл. 2. Кривые распределения по размерам пор в каркасах МПК (рис. 7) представлены в диапазоне только до 6 мкм, однако "хвост" распределения тянется до 10—15 мкм. Видно, что добавка  $Sc_2O_3$  в вольфрамовый порошок влияет на исходный размер поровых каналов в каркасах катодов: чем больше содержание  $Sc_2O_3$ , тем крупнее средний размер пор. Размеры пор в исходных каркасах катодов находятся в диапазоне 1,5—1,7 мкм. Исходная плотность пор для всех исследуемых катодов незначительно зависит от содержания  $Sc_2O_3$  и составляет  $(7,8—8,1) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Из приведенных данных можно сделать заключение, что наибольшей стабильностью характеризуются каркасы катодов с содержанием 5% (об.)  $Sc_2O_3$ , наименьшей — с добавкой 1% (об.)  $Sc_2O_3$ . Эта нестабильность структуры фиксируется также на кривых распределения пор по размерам.

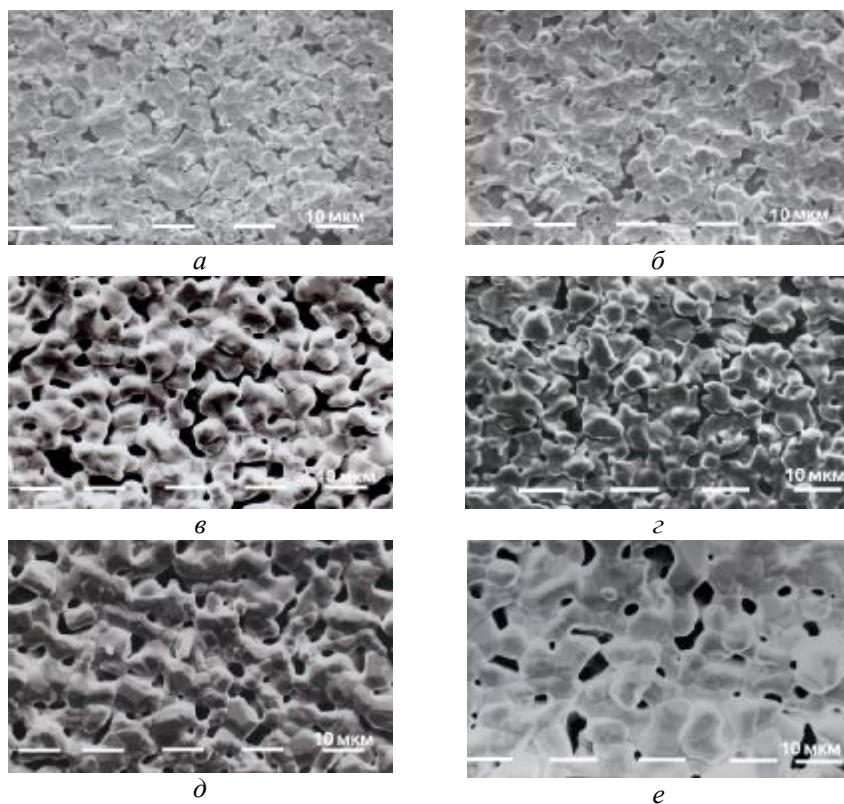


Рис. 5. Микроструктура и морфология поверхности МПК 1-го (*a, в, д*) и 2-го типов (*б, з, е*), изготовленных из порошка W марки ВА ( $D_{\text{ч}} = 5,9$  мкм): *a, б* — исходные МПК после ионного травления, партии 1 (*a*) и 2 (*б*); *в, з* — после циклических испытаний в течение 3000 (*в*), 500 (*з*), 10 500 (*д*) и 8000 ч (*е*).

Рис. 6. Кинетика изменения плотности  $\rho$  пор на поверхности МПК после циклических испытаний при температурах 950 ( $\bullet$ ), 1050 ( $\blacksquare$ ) и 1150 °C ( $\blacktriangle$ ). Каркасы изготовлены из предварительно обработанных порошков W марки ВЧДК фракции А ( $D_{\text{ч}} = 4$  мкм).

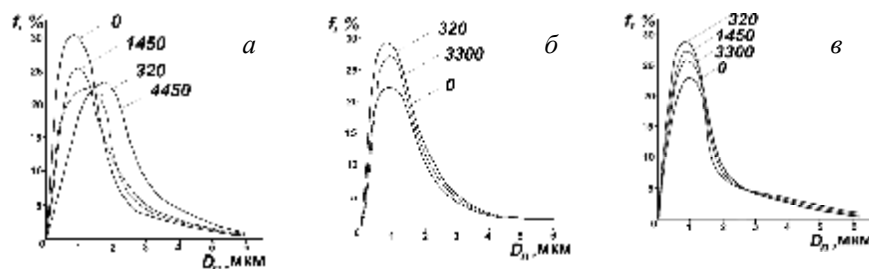
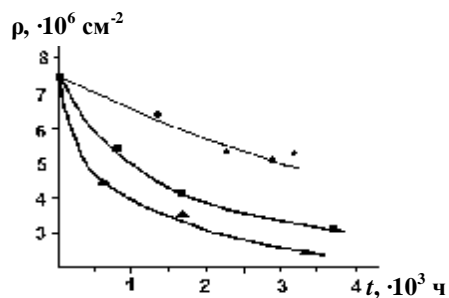


Рис. 7. Распределение по размерам пор в каркасах МПК из порошков W с 1% (*a*), 5 (*б*) и 10% (об.)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (*в*). Цифры у кривых — время испытаний (ч).



**Т а б л и ц а 2. Характеристики поровой структуры каркасов на основе W—(1, 5 и 10% (об.)) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МПК после испытаний на долговечность**

Содержание Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (об.)	t, ч	$\rho, \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$	D <sub>п</sub> , мкм	$\sigma^*$ , мкм
1	0	7,82	1,5	1,3
	320	5,55	1,7	1,3
	1450	7,54	1,8	1,4
	3300	3,28	2,5	1,9
5	0	8,35	1,7	1,4
	320	7,7	1,8	1,4
	2350	7,14	1,8	1,4
	3300	7,0	1,8	1,4
10	0	8,11	1,7	2,1
	320	9,02	1,9	1,4
	1450	7,38	2,0	1,9
	3300	5,74	2,3	1,7

\*  $\sigma$  — среднеквадратичное отклонение.

### Выводы

Структура вольфрамовых каркасов импрегнированных МПК характеризуется нестабильностью, которая выражается в уменьшении количества пор и роста их размеров на эмитирующей поверхности МПК. Дегградация структуры каркасов приводит к уменьшению скорости доставки бария на эмитирующую поверхность и к снижению срока службы катодов. Термическая стабильность вольфрамовых каркасов МПК при прочих равных условиях является ключевым фактором с точки зрения увеличения долговечности катодов.

На основе проведенных испытаний можно сформулировать критерии стабильности каркасов МПК, которые позволят стабилизировать эмиссионные свойства МПК и повысить их долговечность:

средний размер частиц порошка вольфрама и его гранулометрический состав, а также величина пористости каркасов должны быть строго регламентированы;

средний размер частиц порошка вольфрама должен быть не менее 4—8 мкм;

оптимальная величина пористости каркасов МПК из порошка вольфрама должна быть в диапазоне 20—23%.

добавка 5% (об.) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к порошку W позволяет увеличить стабильность вольфрамовых каркасов МПК.

1. Дюбуа Б. Ч. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) / Б. Ч. Дюбуа, О. К. Култашев, О. В. Поливникова // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. — 2008. — Вып. 4 (497). — С. 3—20.
2. Скороход В. В. Взаимосвязь между дисперсностью порошков, размерами пор и пористой структурой спеченного вольфрама / [В. В. Скороход, О. И. Гетьман, А. Е. Зуев, С. П. Ракин] // Порошковая металлургия. — 1988. — № 12. — С. 24—31.

3. *Гетьман О. И.* Влияние размерного фактора на спекание композитов системы  $W-SrO_3$  / О. И. Гетьман, В. В. Паничкина, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. — 2004. — № 5/6. — С. 21—27.
4. *Жукова Н. Б.* Влияние состава активного вещества и пористости губки на долговечность пропитанного металлопористого катода / Н. Б. Жукова, Е. В. Толстик, В. И. Козлов // Электронная техника. Материалы. — 1983. — Вып. 9 (182). — С. 21—23.
5. *Козлов В. И.* Зависимость эмиссионных параметров металлопористого катода с пленкой осмия от состава и структуры различных частей катода / [В. И. Козлов, В. В. Соболев, В. А. Осипов, А. А. Андреев] // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. — 1975. — Вып. 11. — С. 62—69.
6. *Getman O. I.* Microstructure transformation of thin films on working surface of impregnated cathodes/ О. I. Getman, V. V. Panichkina // Functional Mater. — 2001. — 8, No. 1. — P. 62—66.
7. *Шнюков В. Ф.* Влияние скандия на свойства МПК/ [В. Ф. Шнюков, Б. Н. Михайловский, А. Е. Лушкин, О. И. Гетьман и др.] // Изв. РАН. Физика. — 1994. — 58, № 10. — С. 171—175.

### **Стабілізація мікроструктури вольфрамових каркасів імпрегнованих металопористих катодів**

О. І. Гетьман, В. В. Скороход, Н. А. Крилова

*Досліджено зміни структури вольфрамових каркасів металопористих катодів (МПК) залежно від середнього розміру частинок порошку і технології виготовлення після тривалої роботи в циклічному режимі нагрівання при температурах 950—1200 °С. Проаналізовано шляхи збільшення термічної стабільності мікроструктури вольфрамових каркасів МПК.*

**Ключові слова:** імпрегнований металопористий катод, вольфрамовий каркас, мікроструктура, розмір і густина пор, розмір частинок вольфраму.

### **The microstructure stabilization of tungsten carcasses of impregnated cathodes**

O. I. Getman, V. V. Skorokhod, N. A. Krylova

*The structure changes of the tungsten carcasses of impregnated cathodes dependently on the average powder particle size and manufacturing techniques after long hours operation in the cyclical heating mode at temperatures of 950—1200 °C (brightness) have been investigated. The ways to increase the thermal stability of tungsten carcasses microstructure of impregnated cathodes IC have been analyzed.*

**Keywords:** impregnated cathode, tungsten carcasses, microstructure, size of pores, the pore density per unit surface area, particle size of tungsten.