

УДК 621.3.032.21:544.227

А.А. ТАРАН

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

СТРУКТУРА И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПРОПИТАННЫХ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ КАТОДОВ С Re-W ГУБКОЙ

Изучены структура и состав поверхности пропитанных металлопористых катодов с Re-W губкой до и после проведения испытаний по токобору. Увеличение эмиссионной активности таких катодов с Re-W губкой, в которой содержание рения превосходит содержание вольфрама, а эмиссионно-активное вещество представляет собой алюминат бария-кальция $3\text{BaO}\cdot 0,5\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, обусловлено более интенсивным восстановлением бария из бария оксида и образованием высокоэмиссионных ренатов бария. При наличии избытка эмиссионно-активного вещества имеет место возникновение иглоподобных наноструктур из ренатов и вольфраматов бария, что приводит к появлению комбинированной термоавтоэлектронной эмиссии и установлению эмиссионного тока с плотностью до 93 А/см^2 .

Ключевые слова: катод, алюминат бария-кальция, вольфрам, ренаты и вольфраматы бария.

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

Металлопористые катоды (МПК) находят широкое применение в электрических ракетных двигателях космических аппаратов, а также в мощных электровакуумных приборах, например, сверхвысокочастотного диапазона. Они объединяют большое количество композиционных катодов и представляют собой многофазные системы, состоящие из металлической матрицы (губки), в порах и на поверхности которой находится эмиссионно-активное вещество.

Для получения матрицы используются в основном порошки W, Re, Mo или их смеси, а эмиссионно-активным веществом могут служить алюминаты, вольфраматы, танталаты, силикаты, скандаты, гафнаты или ренаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), преимущественно бария, стронция, кальция; реже оксиды редкоземельных металлов.

При термической обработке катодов образуются оксиды ЩЗМ, которые при взаимодействии с металлом матрицы образуют свободный барий, диффундирующий на эмитирующую поверхность и (или) испаряющийся через поры (капилляры), в результате чего происходит постоянное поступление (возобновление) Ва и ВаО на поверхность. Рабочие температуры таких эмиттеров ($1220 \dots 1470 \text{ К}$) выше рабочих температур оксидных эмиттеров, что позволяет получать достаточно высокие плотности термоэмиссионного тока [1].

В работах [2–4] показано, что пропитанные МПК с губкой 75 мас. % Re – 25 мас. % W и эмис-

сионно-активным веществом $3\text{BaO}\cdot 0,5\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуются более высокими эмиссионными свойствами по сравнению с МПК с W губкой (рост эмиссионного тока более, чем в 5 раз).

При $T = 1273 \text{ К}$ максимальная плотность термоэмиссионного тока составляет $2,16 \text{ А/см}^2$, что соответствует работе выхода электрона $2,01 \text{ эВ}$. В диапазоне температур от 1173 до 1473 К плотность термоэмиссионного тока возрастает от $0,24$ до $12,24 \text{ А/см}^2$.

Установлено, что эмиссионные способности МПК с избытком эмиссионно-активного вещества существенно ниже эмиссионных способностей МПК с нормальной пропиткой. Определены и изучены особенности работы МПК (Re–W губка) с избытком эмиссионно-активного вещества: аномальное активирование катодов с ростом и спадом термоэмиссионного тока, появление участков аномального эффекта Шоттки на получаемых вольт-амперных характеристиках, возникновение разряда между катодом и анодом (пробоя вакуумного промежутка) с плотностью тока от 51 до 93 А/см^2 [2,3].

В работе [5] также было показано, что увеличение содержания рения в губке пропитанного катода до $50 \pm 25 \%$ приводит к росту термоэмиссионного тока.

Однако в [2–5] не приведено подробной информации о составе и структуре поверхности таких катодов как до, так и после проведения эмиссионных испытаний. Только в [3] рассмотрена взаимосвязь состава и структуры поверхности с эмиссионными свойствами такого МПК (не в полном объеме).

Настоящая работа ликвидирует этот пробел.

2. Цель исследований

Целью проведенных исследований явилось изучение состава и структуры пропитанных МПК катодов с губкой 75 мас. % Re–25 мас. % W и эмиссионно-активным веществом $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ до и после проведения эмиссионных испытаний, а также выяснение влияния состава и структуры эмитирующей поверхности на термоэмиссионную активность этих материалов.

3. Результаты исследований

Перед тем как изучать состав поверхности МПК до и после эмиссионных испытаний, необходимо определить перечень возможных соединений (в первую очередь, бария), которые могут быть зафиксированы на эмитирующей поверхности.

Вначале рассмотрим тройную диаграмму состояния (рис. 1) системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, впервые представленную в [6].

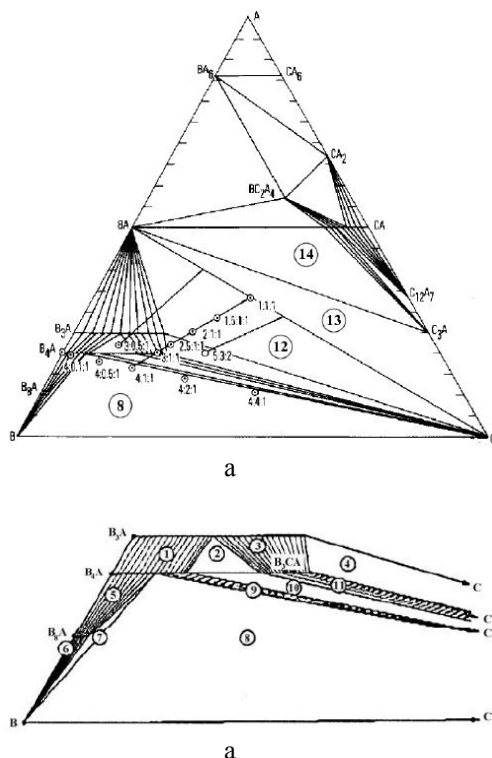
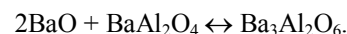
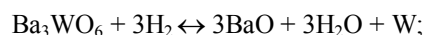
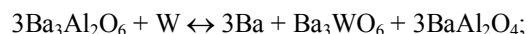


Рис. 1. Тройная диаграмма состояния системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1523 К: а – полная диаграмма; б – часть диаграммы [6, 7]

На этой диаграмме буквами А, В, С обозначены соответственно Al_2O_3 , BaO , CaO . Состав $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ попадает в область 2, в которой (как утверждается в [7]) находится смесь твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, а также соединение $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$.

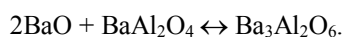
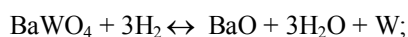
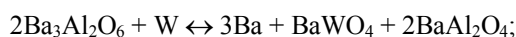
В процессе пропитки губки эмиссионно-активным веществом в среде водорода с подъемом температуры до 2040 К и выдержкой при этой температуре в течение трех минут, могут происходить следующие химические реакции с вольфрамом губки [8]:



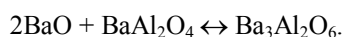
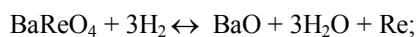
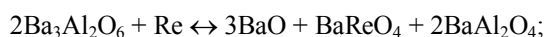
Именно эти химические реакции по данным [8] обеспечивают эмиссию электронов, которая обусловлена наличием бария на поверхности эмиттеров.

Однако в [9] также определялись химические соединения, образующиеся в результате нагрева смеси $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с вольфрамом при $T = 1923$ К в среде водорода. Рентгенодифрактометрические исследования показали наличие алюмината бария $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, а также вольфрамата бария Ba_3WO_4 и алюмината бария BaAl_2O_4 . При этом соединения Ba_3WO_6 не было обнаружено, а только найдено крайне незначительное количество фазы Ba_2WO_5 .

Таким образом, скорее всего при пропитке имеют место следующие химические реакции:



В случае наличия в губке рения могут иметь место подобные реакции алюмината бария $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с Re, в результате которых может образовываться ренат бария BaReO_4 :



Вольфраматы и ренаты бария BaWO_4 и BaReO_4 сами являются высокоэмиссионными соединениями [10], причем ренаты бария характеризуются более низкой работой выхода по сравнению с вольфраматами бария [11].

В настоящее время отсутствуют экспериментальные работы, посвященные исследованию химического взаимодействия рения с алюминатом бария-

кальция. В связи с этим можно предполагать образование и других фаз, о которых сообщается в [12]: ренаты бария (IV) Ba_2ReO_5 и Ba_3ReO_6 , а также ренаты бария (VII) $Ba_3Re_2O_{10}$ и $Ba_5Re_2O_{12}$.

В таблице 1 приведено рассчитанное процентное содержание (по массе) элементов, входящих в возможные соединения бария, образующихся при пропитке Re–W губки и при работе МПК в диапазоне температур до 1573 К.

Эти сведения были использованы для определения возможных соединений при анализе состава поверхности по данным рентгеновского микроанализа. Исследования структуры и состава поверхности МПК проводились с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 с рентгеновским дисперсионным микроанализом.

Первым этапом исследований было изучение структуры и состава эмитирующих поверхностей катодов до проведения эмиссионных испытаний (т.е. изучалась исходная структура).

Рассмотрим вначале исходную поверхность нормированного катода (рис. 2).

Обратим внимание, что на этих рисунках указано увеличение и масштаб, причем значение кратности увеличения соответствует размеру рисунка $9 \times 12 \text{ см}^2$.

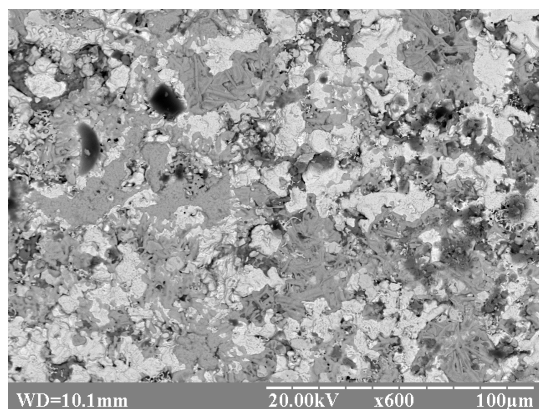
Поверхность в целом представляет собой набор пятен, различающихся по составу и форме (рис. 2, а). Рис. 2, б, полученный во вторичных электронах, позволяет визуализировать топографию поверхности катода. При этом в тормозном спектре рентгеновского излучения фиксируются пики Re, W, Ba, O, Al, Ca, а также С. Довольно большое содержание углерода связано, очевидно, с неполной очисткой от углеродсодержащих соединений при пропитке губки эмиссионно-активным веществом $3BaO \cdot 0,5CaO \cdot Al_2O_3$ (использовался в качестве связующего этиленгликоль $C_2H_2O_2$).

Состав поверхности определялся на различных характерных участках (рис. 3) в четырех точках.

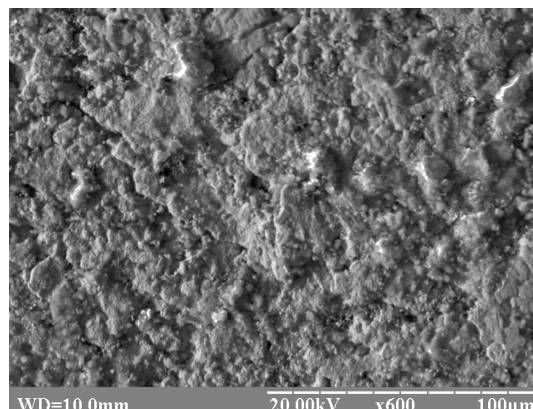
Таблица 1

Содержание элементов в возможных соединениях бария металлопористого катода в Re–W губке

| Фаза | Содержание, мас. % | | | | | |
|------------------|--------------------|------|------|-----|------|------|
| | Ba | O | Al | Ca | W | Re |
| $Ba_3CaAl_2O_7$ | 66,7 | 18,1 | 8,7 | 6,5 | – | – |
| $Ba_3Al_2O_6$ | 77,3 | 17,1 | 9,6 | – | – | – |
| $Ba_4Al_2O_7$ | 76,8 | 15,7 | 7,5 | – | – | – |
| $BaAl_2O_4$ | 53,8 | 25,1 | 21,1 | – | – | – |
| $BaWO_4$ | 35,7 | 16,6 | – | – | 47,7 | – |
| $BaReO_4$ | 35,4 | 16,5 | – | – | – | 48,1 |
| Ba_2ReO_5 | 50,8 | 14,8 | – | – | – | 34,4 |
| Ba_3ReO_6 | 59,3 | 13,9 | – | – | – | 26,8 |
| $Ba_3Re_2O_{10}$ | 43,6 | 17,0 | – | – | – | 39,4 |
| $Ba_5Re_2O_{12}$ | 54,9 | 15,3 | – | – | – | 29,8 |
| BaO | 89,6 | 10,4 | – | – | – | – |



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности МПК с нормированной пропиткой: а – в первичных электронах, б – во вторичных электронах

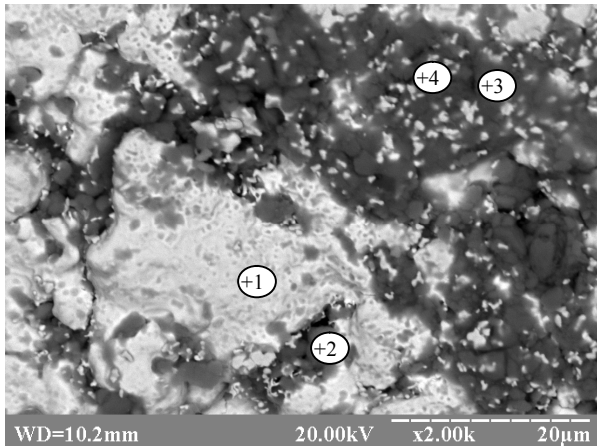


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности МПК с нормированной пропиткой (в первичных электронах)

Светлая область (точка 1) представляет собой печенное зерно из Re и W, покрытое небольшим количеством адсорбированных атомов бария и алюминия. При этом на зерне не фиксируется Ca и O.

На рис. 4 приведены энергетический спектр рентгеновского излучения и состав поверхности в точке 1.

Серые зерна (точки 2 и 3) представляют собой алюминат бария-кальция с химической формулой $Ba_3CaAl_2O_7$ с достаточно большим содержанием углерода (рис. 5).

Существование алюмината бария-кальция $3BaO \cdot CaO \cdot Al_2O_3$ ($Ba_3CaAl_2O_7$) при температуре до $T = 1673$ К недавно подтверждено в [13].

Необходимо отметить, что в некоторых зернах алюмината бария – кальция фиксируется небольшое содержание железа.

Мелкие светлые зерна (см., например, точку 4) представляют собой смесь оксидов вольфрама WO_2 и WO_3 . Отметим, что оксид вольфрама (IV) WO_2 имеет температуру плавления 1543 К, а оксид вольфрама (VI) WO_3 – 1746 К [14].

Оксиды рения на поверхности не наблюдаются. Это связано с тем, что рений по сравнению с вольфрамом химически более инертен по отношению к кислороду [15]. Кроме того, если оксиды рения и

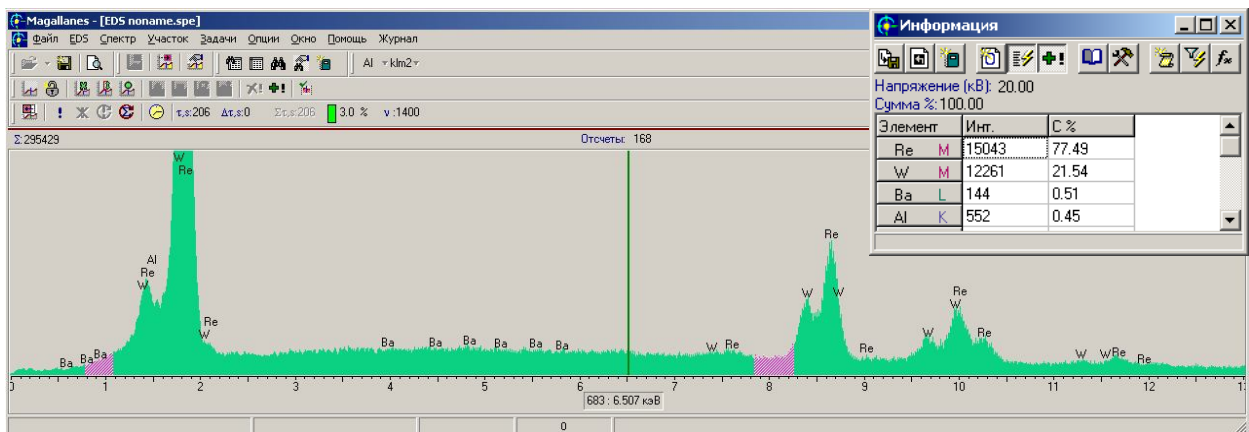


Рис. 4. Энергетический спектр рентгеновского излучения и состав поверхности в точке 1 рис. 3

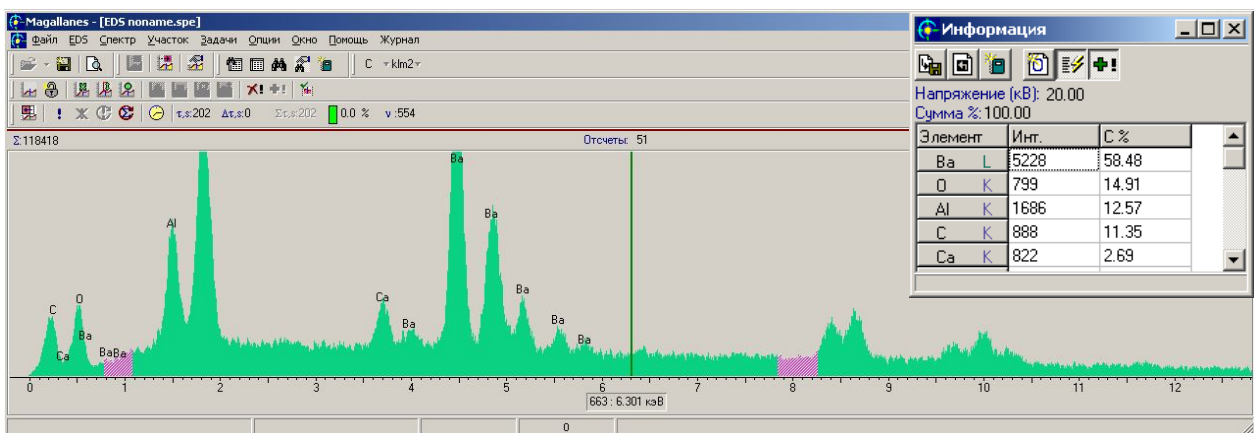


Рис. 5. Энергетический спектр рентгеновского излучения и состав поверхности в массовых процентах в точках 2 и 3 рис. 3

образуются, то все они (в связи с низкой температурой плавления) испаряются в процессе пропитки. Действительно, наиболее устойчивым оксидом рения является его высший оксид Re_2O_7 , имеющий температуру плавления 577 К [15]. Все другие оксиды имеют более низкую температуру плавления.

Если сравнить рассмотренную структуру нормированного катода со структурой МПК с избытком эмиссионно-активного вещества, то действительно можно увидеть (рис. 6) избыточное количество алюмината бария – кальция $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$, который покрывает практически полностью всю поверхность, и при этом участки с чистыми зёрнами Re-W не наблюдаются (или наблюдаются только в отдельных местах эмитирующей поверхности).

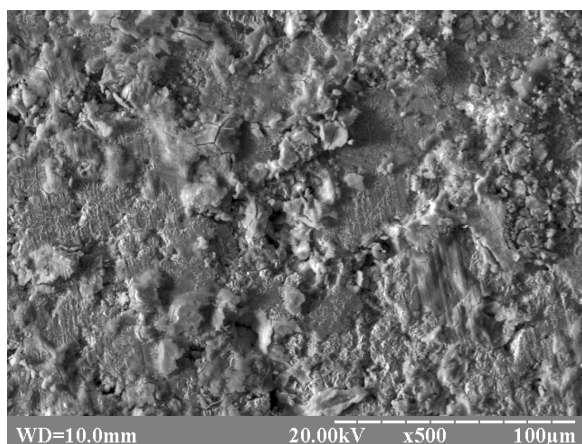


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поверхности МПК с избытком эмиссионно-активного вещества (во вторичных электронах)

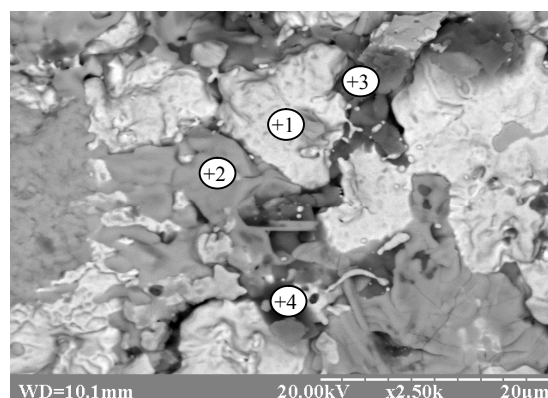
Рассмотрим структуру и состав поверхности МПК после проведения эмиссионных испытаний. Поверхность всех исследованных катодов представляет собой, как и в случае исходных МПК, набор участков поверхности (пятен) с различным составом (рис. 7 и 8).

На поверхности МПК можно выделить 2 характерные области, которые обозначены цифрами 1, 2 на рис. 7 и 8, а также темные области (точка 4 на рис. 7 и точка 3 на рис. 8). Эти области по результатам рентгеновского дисперсионного микроанализа имеют различный химический состав (табл. 2).

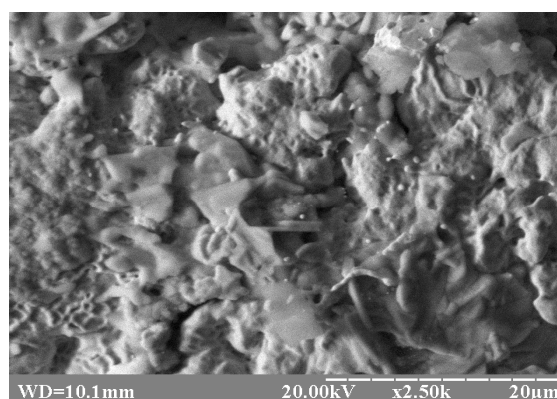
Область 1 в нормированном МПК на рис. 7, а представляет собой спеченное Re-W зерно с крайне небольшим количеством адсорбированного Ba и Al , т.е. химический состав этой области полностью совпадает с исходным составом этого зерна до проведения эмиссионных испытаний (см. рис. 4). Область 1 МПК с избытком эмиссионно-активного вещества на рис. 8, а представляет собой зерно сплава Re-W , покрытое небольшим количеством (≈ 2 мас. %)

алюмината бария BaAl_2O_4 , а также ренатом BaReO_4 и вольфрамом бария BaWO_4 , оксидом бария BaO (суммарное содержание BaReO_4 , BaWO_4 и BaO составляет ≈ 17 мас. %). Действительно, на рис. 8, а видны светлые включения в Re-W губку другой фазы.

Области 2 до проведения эмиссионных испытаний представляли собой алюминат бария – кальция $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$. После проведения испытаний в этих областях фиксируются исходный $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ (содержание ≈ 7 %), алюминат бария BaAl_2O_4 , ренат и вольфрамат бария, оксид бария BaO . При этом для нормированных катодов основным компонентом области 2 является алюминат бария с нарушенной стехиометрией по барию (≈ 76 мас. %). Для области 2 МПК с избытком эмиссионно-активного вещества характерным является достаточно большое содержание BaReO_4 , BaWO_4 , BaO (суммарное содержание этих трех компонент ≈ 33 мас. %). Содержание алюмината бария в этой области ≈ 11 мас. %.



а



б

Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение поверхности нормированных МПК после эмиссионных испытаний: а – в первичных электронах; б – во вторичных электронах

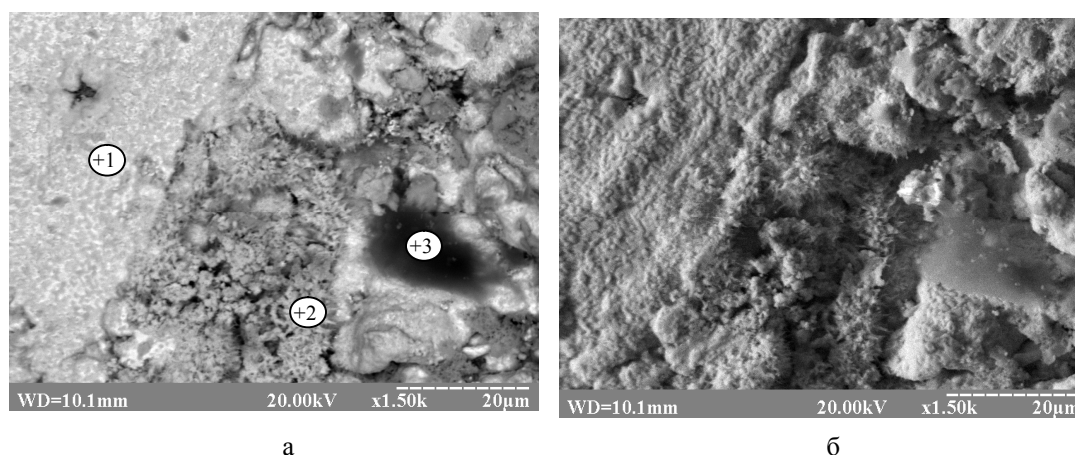


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение поверхности МПК с избытком эмиссионно-активного вещества после эмиссионных испытаний: а – в первичных электронах; б – во вторичных электронах

Таблица 2

Концентрация химических элементов и состав пропитанных МПК после эмиссионных испытаний

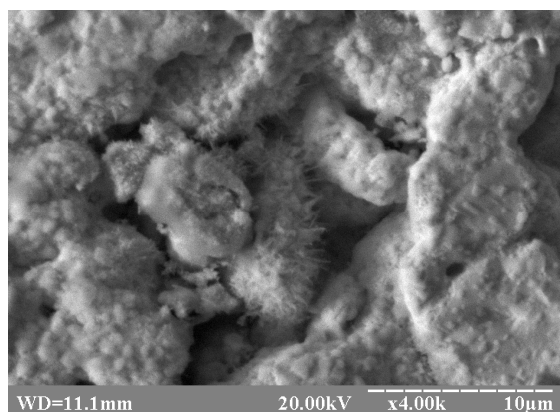
| Об- ласть | МПК | Концентрация элементов, мас. % | | | | | | | Состав |
|--------------|---|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|--------------|---|
| | | Re | W | Ba | O | Al | Ca | При- меси | |
| 1 | норми- рованный | 76,72 | 21,72 | 0,81 | - | 0,75 | - | - | Re-W (губка), адсор- бированные Ba и Al |
| | с избыт- ком эмис- сионно- активного вещества | 51,45 | 18,15 | 7,46 | 22,39 | 0,56 | - | - | Re-W (губка), BaAl ₂ O ₄ , BaO, BaReO ₄ , BaWO ₄ , WO ₂ , WO ₃ , адсор- бированный O ₂ |
| 2 | норми- рованный | 6,26 | 2,22 | 49,37 | 21,29 | 20,43 | 0,43 | - | Ba ₃ CaAl ₂ O ₇ , BaAl ₂ O ₄ с нарушен- ной стехиометрией по Ba, BaO, BaReO ₄ , BaWO ₄ |
| | с избыт- ком эмис- сионно- активного вещества | 40,62 | 19,80 | 22,64 | 13,03 | 3,04 | 0,48 | 0,39 Fe | Ba ₃ CaAl ₂ O ₇ , BaAl ₂ O ₄ , BaO, BaReO ₄ , BaWO ₄ , WO ₂ , WO ₃ , адсорби- рованный O ₂ (губка Re-W как подложка) |

Темные области в обоих типах катодов представляют собой стоки примесей. В этих областях зафиксированы (кроме элементов Re, W, Ba, O, Al, Ca) C, Ta, Mo, K, Na, Fe, Cl.

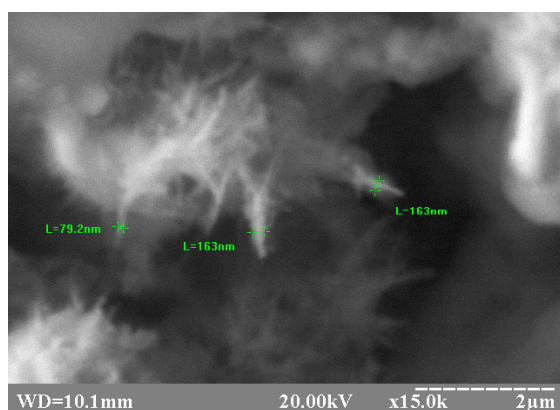
При изучении топографии поверхности катодов после их работы обнаружены существенные отличия в структуре областей (зерен) 1 и 2 для нормированных МПК и МПК с избыточным запасом эмиссионно-активного вещества (рис. 7, б и 8, б). Если на рис. 7, б (нормированный катод) зерна не имеют острых краев (сглажены), то в областях 1 и 2 можно увидеть своеобразные «коралловые» структуры с

иглами (остриями). Эти иглы образуются не только в области 2, но и на зернах Re–W губки. Такие возникшие во время работы МПК (с избытком эмиссионно-активного вещества) иглы образуют целые комплексы («щетки») игл.

На рис. 9, а представлены комплексы возникших игл при большем увеличении по сравнению с рис. 8, б. Рисунок 9, б показывает, что такие комплексы игл представляют собой своеобразные наноструктуры. Диаметр этих игл в среднем сечении меняется от 50 до 200 нм.



а



б

Рис. 9. Структура поверхности пропитанного МПК с избытком эмиссионно-активного вещества после эмиссионных испытаний

Непосредственно определить фазовый состав этих наноструктур не представлялось возможным, так как при использовании рентгеновского дисперсионного микроанализа информация о химическом составе вещества получают из области $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ и глубиной $\approx 1 \text{ мкм}$. Однако можно с большой долей уверенности утверждать, что эти иглы представляют собой в основном вольфрамат бария BaWO_4 и ренат бария BaReO_4 (или их твердые растворы).

Действительно, в [16] показано, что BaWO_4 , имеющий температуру плавления 1775 К [17], испаряется в виде молекул и только в газовой фазе диссоциирует на BaO и WO_3 . Исследования последних лет [18, 19] показали, что вольфрамат бария образует различного типа наноструктуры: иглоподобные, в виде «щеток», в виде нанопучков, нанодендритов, наносфер и др. Эти наноструктуры были получены при синтезе BaWO_4 раствором методом и другими способами.

Такие иглоподобные структуры, возникающие во время нагрева МПК с избытком эмиссионно-активного вещества и при приложении электрического поля с $E = (2,50-3,75) \cdot 10^6 \text{ В/м}$, представляют собой готовые наборы автоэмиссионных острий.

Следовательно, основной причиной появления аномального эффекта Шоттки и перехода работы катода в режим разряда между катодом и анодом с j до $\approx 100 \text{ А/см}^2$ является возникновение комбинированной термоавтоэлектронной эмиссии. При этом величина эмиссионного тока (после того, как уже начался процесс термоавтоэлектронной эмиссии) не должна очень сильно зависеть от температуры поверхности катода, что и имеет место в проведенных экспериментах [2]. При наличии избытка алюмината бария – кальция, который почти полностью на поверхности покрывает зерна Re-W губки, значительно увеличивается образование вольфрамата и рената бария по сравнению с нормированным МПК, у которых таких наноструктур не наблюдалось.

Таким образом, перечисленные выше особенности работы МПК с избытком эмиссионно-активного вещества обусловлены дополнительным нагревом избыточного на губке слоя алюминатов (характеризуемых большим электрическим сопротивлением) отбираемым термоэмиссионным током и возникновением термоавтоэлектронной эмиссии между катодом и анодом, которая в свою очередь, обусловлена наличием появляющихся иглоподобных наноструктур из BaReO_4 и BaWO_4 .

Выводы

Увеличение эмиссионной активности пропитанных МПК с Re-W губкой, в которой содержание рения превосходит содержание вольфрама, а эмиссионно-активное вещество представляет собой алюминат бария-кальция $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, обусловлено более интенсивным восстановлением бария из бария оксида и образованием высокоэмиссионных ренатов бария. При наличии избытка эмиссионно-активного вещества имеет место возникновение иглоподобных наноструктур из ренатов и вольфраматов бария, что приводит к появлению комбинированной термоавтоэлектронной эмиссии и установлению эмиссионного тока с плотностью тока до 93 А/см^2 .

Заключение

Пропитанный металлопористый катод с губкой из 75 мас. % Re – 25 мас. % W и эмиссионно-активным веществом $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ можно рекомендовать для использования в полых катодах электрореактивных двигателей, лампах бегущей волны, магнетронах, клистронах и других системах СВЧ электроники.

Автор благодарит С.Л. Абашина за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Литература

1. Оранский, А.И. Газоразрядные полые высокоэмиссионные катоды [Текст]: монография в 4 т.; под ред. А.И.Оранского / А.И. Оранский, А.С. Долгов, А.А. Таран. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е.Жуковского “Харьк. авиац. ин-т”, 2011. – Т. 1: Основы проектирования. – 256 с.
2. Таран, А.А. Металлопористые пропитанные W-Re катоды ЭРД [Текст]/ А.А. Таран, А.И. Оранский, Н.В. Белан // *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. – 2003. – № 5(40). – С. 168–172.
3. Review of LaB₆, Re-W Dispenser, and BaHfO₃-W Cathode Development [Text] / A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovsky et al. // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 2009. – Vol. 56, no. 5. – P. 812–817.
4. Emission Properties of Re-W Dispenser Cathodes [Text]/ A. Taran, S. Plankovsky, D. Voronovich, S. Abashin // *10th IEEE Int. Vacuum Electronics Conf. IVEC 2009. Book of Abstracts*. – Rome, Italy, 2009. – P. 407–408.
5. Raju, R.S. Studies on W-Re Mixed-Matrix Cathodes [Text]/ R.S. Raju // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 2009. – V. 56, no. 5. – P. 786–793.
6. Appendino, P. Ricerche sul Sistema Ternario Calce – Ossido di Bario-Allumina [Text] / P. Appendino. – *Ceramurgia*. – 1972. – Vol. 2, no. 2. – P. 103 – 106.
7. Colletti, M. Numerical Simulation of the Insert Chemistry of the Hollow Cathode from the Deep Space 1 Ion Engine 30,000 Hrs Life Test [Text] / M. Colletti, A. Grubisic, S.B. Gabriel // *Proc. 30th Int. Electric Propulsion Conf. IEPC 2007*. – Florence, Italy, 2007 [Electronic resource]. – Acces mode: http://www.sgc.engin.umich.edu/erps/IEPC_2007/PAPERS/IEPC-2007-113.pdf. – 24.09.2013.
8. Евстигнеев, С.И. Катоды и подогреватели электровакуумных приборов [Текст] / С.И. Евстигнеев, А.А. Ткаченко. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1975. – 196 с.
9. Hill, D.N. Thermochemistry of dispenser cathode impregnate materials: phase equilibria in the Ba–Ca–Al₂O₃ system [Text] / D.N. Hill, R.E. Hann, P.R. Switch. – Final technical report. – August 1987, RADC–TR–87–54. – 184 p.
10. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов [Текст]: справочник / В.С.Фоменко. – 4-е изд. – К.: Наук. думка, 1981. – 340 с.
11. Бондаренко, Б.В. Термоэлектронные свойства гафнатов и ренатов бария [Текст] / Б.В. Бондаренко, С.В. Ермаков, Б.М.Царев // *Радиотехника и электроника*. – 1961. – Т.6, № 10. – С. 1773–1775.
12. Macintire, I.E. Dictionary of Inorganic Compounds [Text] / I.E. Macintire. – Publ.: Chaptman and Hall / CRC, 1992. – 5400 p.
13. Тараненкова, В.В. Исследование тройных соединений системы CaO–BaO–Al₂O₃ [Текст] / В.В. Тараненкова, М.Ю. Масюткина, К.П. Вернигора // *Зб. наук. праць “ПАТ УкрНДІВознетривів ім. А.С.Бережного”*. – 2012. – № 112. – С. 214–222.
14. Бусев, А.И. Аналитическая химия вольфрама [Текст] / А.И. Бусев, В.М. Иванов, Т.А. Соколова. – М.: Наука, 1976. – 240 с.
15. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения [Текст] / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков. – М.: Наука, 1974. – 321 с.
16. Pupp, C. Mass spectrometric study of the evaporation of BaMoO₄ and BaWO₄ [Text] / C. Pupp, R. Yamdagni, R.F. Porter // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1969. – Vol. 31, № 7. – P. 2021–2029.
17. Thermal and mechanical properties of BaWO₄ crystal [Text] / W.W. Ge, H.J. Zhang, J.Y. Wang [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98, № 1. – P. 013542 – 013542-6.
18. One-step solvothermal synthesis of high ordered BaWO₄ and BaMoO₄ nanostructures [Text] / C.Zhang, E.Shen, E.Wang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 96, № 2–3. – P. 240–243.
19. Controlled synthesis of different morphologies of BaWO₄ crystals via a surfactant-assisted method [Text] / Z. Luo, H. Li, J. Xia [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 300, № 2. – P. 523 – 529.

Поступила в редакцию 24.09.2013, рассмотрена на редколлегии 25.09.2013

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

**СТРУКТУРА ТА СКЛАД ПОВЕРХНІ ПРОСОЧЕНИХ
МЕТАЛЕВОПОРИСТИХ КАТОДІВ З Re-W ГУБКОЮ***A.O. Taran*

Вивчено структуру і склад поверхні просочених металевопористих катодів з Re-W губкою до і після проведення випробувань зі струмовідбору. Збільшення емісійної активності таких катодів з Re-W губкою, в якій вміст ренію переважає вміст вольфраму, а емісійно-активна речовина являє собою алюмінат барію-кальцію $3\text{BaO}\cdot 0,5\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, зумовлено більш інтенсивним відновленням барію із барію оксиду та утворенням високоемісійних ренатів барію. За наявності надлишку емісійно-активної речовини має місце виникнення голкоподібних наноструктур із ренатів і вольфраматів барію, що приводить до появи комбінованої термоавтоелектронної емісії та встановлення емісійного струму з густиною до 93 A/cm^2 .

Ключові слова: катод, алюмінат барію-кальцію, вольфрам, ренати і вольфрамати барію.

**SURFACE STRUCTURE AND COMPOSITION OF IMPREGNATED
DISPENSER CATHODES WITH Re-W "SPONGE" MATRIX***A.O. Taran*

Surface structure and composition of the impregnated dispenser cathodes with Re-W "sponge" matrix before and after current take-off testings have been studied. Emission active increasing of such cathodes with a Re-W sponge where percentage of rhenium greater than one of tungsten and emissive active substance barium-calcium aluminate are caused more intensive barium reduction from barium oxide and formation of high emission barium renates. Formation of the needlelike barium renates and tungstates takes place with excess of impregnant. This fact leads to appearance of combined thermoautoelectronic emission and to establishment of emission current with density up to 93 A/cm^2 .

Key words: cathode, barium-calcium aluminate, tungsten, barium renates and tungstates.

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