

НОВЫЕ КРИТЕРИИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТРОЙНЫХ КАРБОНАТОВ БАРИЯ-СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ

В.И. Капустин², И.П. Ли¹, Н.Е. Кожевникова¹, Э.Ф. Худайгулова²

¹Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11;

²Москва, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78

В работе представлены основные результаты проведения разработки технологии синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция с неравновесным фазовым составом, состоящим из собственно тройного карбоната и фазы чистого карбоната бария, а также использования метода рентгеноструктурного анализа для контроля качества такого карбоната, используемого в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов.

Ключевые слова: катодные материалы, оксидный катод, рентгеноструктурный анализ, контроль качества

Сведения об авторах: Капустин Владимир Иванович, ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru; Ли Илларион Павлович к.т.н.; Кожевникова Наталья Евгеньевич; Худайгулова Эльвира Фанильевна

NEW CRITERIA FOR QUALITY CONTROL OF RAW BARIUM-STRONTIUM-CALCIUM CARBONATES

V. I. Kapustin², I. P. Li¹, N. E. Kozhevnikova¹, E. F. Khudaigulova²

¹ JSC Pluton, Nizhnyaya Syromyatnicheskaya str., 11, Moscow, Russia

² MIREA-Russian Technological University, Vernadsky Ave., 78, Moscow, Russia

Abstract – The paper presents the main results of the development of a technology for the synthesis of triple barium-strontium-calcium carbonates with a nonequilibrium phase composition consisting of the actual triple carbonate and the pure barium carbonate phase. We also present the technique of an X-ray diffraction analysis for the quality control of the carbonate used as a component of the cathode material for microwave devices.

Keywords: cathode materials, oxide cathode, X-ray diffraction analysis, quality control

Data on authors: Kapustin Vladimir Ivanovich, D.Ph.M.Sc., ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru; Li Illarion Pavlovich Ph.D.; Kozhevnikova Natalia Evgenievna; Khudaigulova Elvura Fanilevna

Тройные карбонаты бария-кальция-стронция до настоящего времени широко применяются в качестве компонента многих типов катодов СВЧ электровакуумных приборов. В то же время эффективность функционирования таких катодов сильно зависит от технологии синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция. На рис. 1 приведена равновесная тройная диаграмма состояния тройных карбонатов [1], на которой заштрихованной трапецией выделена область составов, применяемых в катодной электронике.

Эта область в равновесном состоянии представляет собой арагонит с ромбоэдрической кристаллической структурой – тройной твёрдый раствор карбонатов. Однако известно [2], что в случае термического разложения такого тройного карбоната при активировании катодов и образовании тройного твёрдого раствора оксидов бария-стронция-кальция работа выхода такого материала будет выше, чем работа выхода чистого оксида бария. И действительно, в литературе отмечено, что фазо-

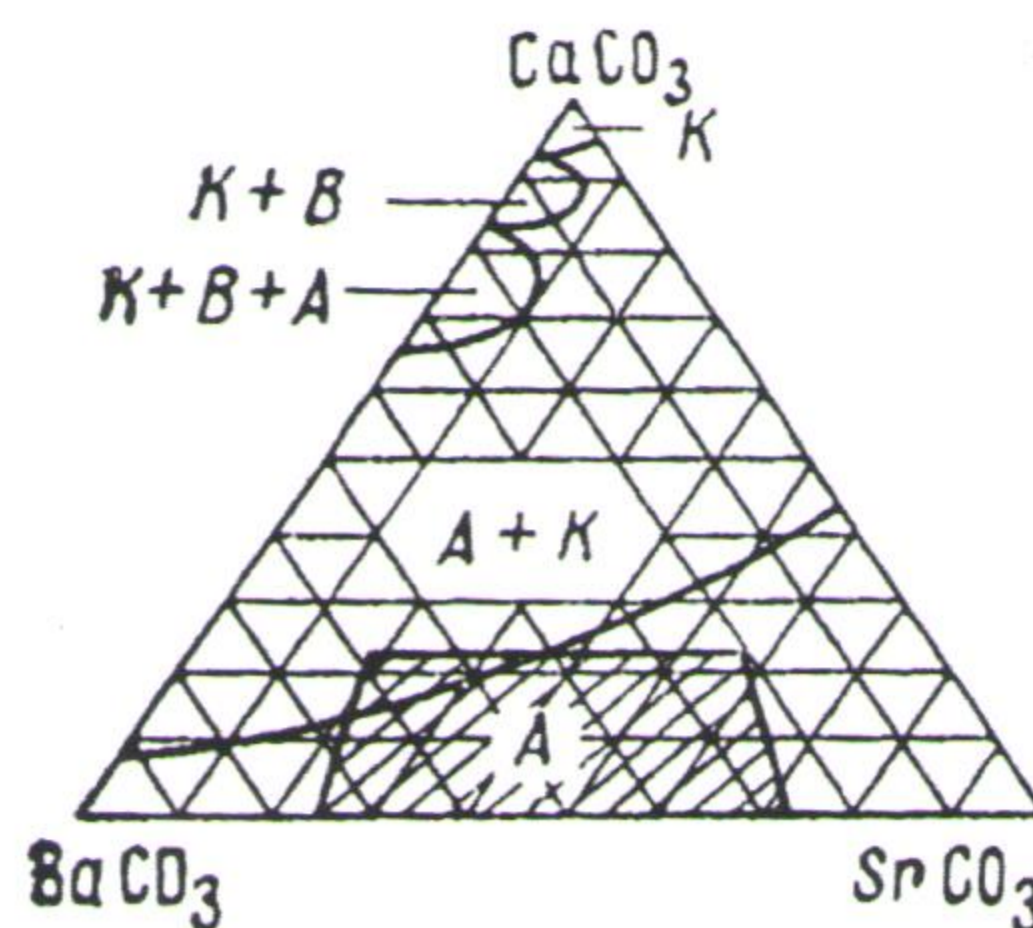


Рис. 1
Фазовая диаграмма системы
 $BaCO_3-SrCO_3-CaCO_3$ [1]

вый состав тройных карбонатов сильно зависит от режима его синтеза [3-4].

В соответствии с требованиями ОСТ 11 ОДО.028.002-76 карбонаты выпускаются различных марок, контроль их качества производится по таким показателям, как основной и примесный состав, а также средний размер зерна, параметры которых приведены в табл. 1. Фазовый состав и морфология не регламентируются.

Таблица 1

Химический состав и средний размер зерна тройных карбонатов бария-стронция-кальция

№ п/п	Наименования показателей	Требования ОСТ
1	Барий углекислый	50-55 %
2	Стронций углекислый	40-45 %
3	Кальций углекислый	5-8 %
4	Средний размер зерна	1-2мкм (КТА1-6) 2-3мкм (КТА1-5) 3-5 мкм (КТА1-4)
5	Натрий	0,04 %
6	Нитраты	0,7 %
7	Железо	0,003 %
8	Хлориды	0,003 %
9	Тяжелые металлы (Cu, Pb, Zn), сумма	0,003 %
10	Сульфаты	0,01 %
11	Механические примеси	0,01 %
12	Влажность, % не более	0,4 %

Целью данной работы является разработка технологии синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция с неравновесным фазовым составом, состоящим из собственно тройного карбоната и фазы чистого карбоната бария, а также разработка метода контроля качества такого карбоната для применения его в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов.

Тройной карбонат марки КТА 1-6 получали приливанием трёхмолярного водного раствора углекислого аммония к одномолярному водному раствору соответствующих азотнокислых солей в присутствии аммиака. Тройной карбонат марки КТА 1-4 получали приливанием 0,9-молярного водного раствора соответствующих азотнокислых солей к трёхмолярному водному раствору углекислого аммония в присутствии аммиака.

Продукты синтеза исследовали методом рентгеноструктурного анализа с исполь-

зованием добавления в анализируемый материал 20 % порошка германия в качестве внутреннего эталона, так как параметры кристаллической структуры германия известны до пятого знака после запятой. Предварительно были проведены исследования чистого карбоната бария, рентгенограмма которого приведена на рис. 2, также на рис. 2 для сравнения приведены рентгенограммы синтезированных нами тройных карбонатов марок КТА 1-6 и КТА 1-4.

Анализ фазового состава различных продуктов синтеза тройного карбоната показал, что помимо твёрдых растворов тройных карбонатов в продуктах синтеза содержится и чистый карбонат бария, причём содержание его сильно зависит от режима синтеза. Наиболее значимые характеристики рентгенофазового анализа продуктов синтеза тройных карбонатов, а также характеристики чистого карбоната бария приведены в табл. 2.

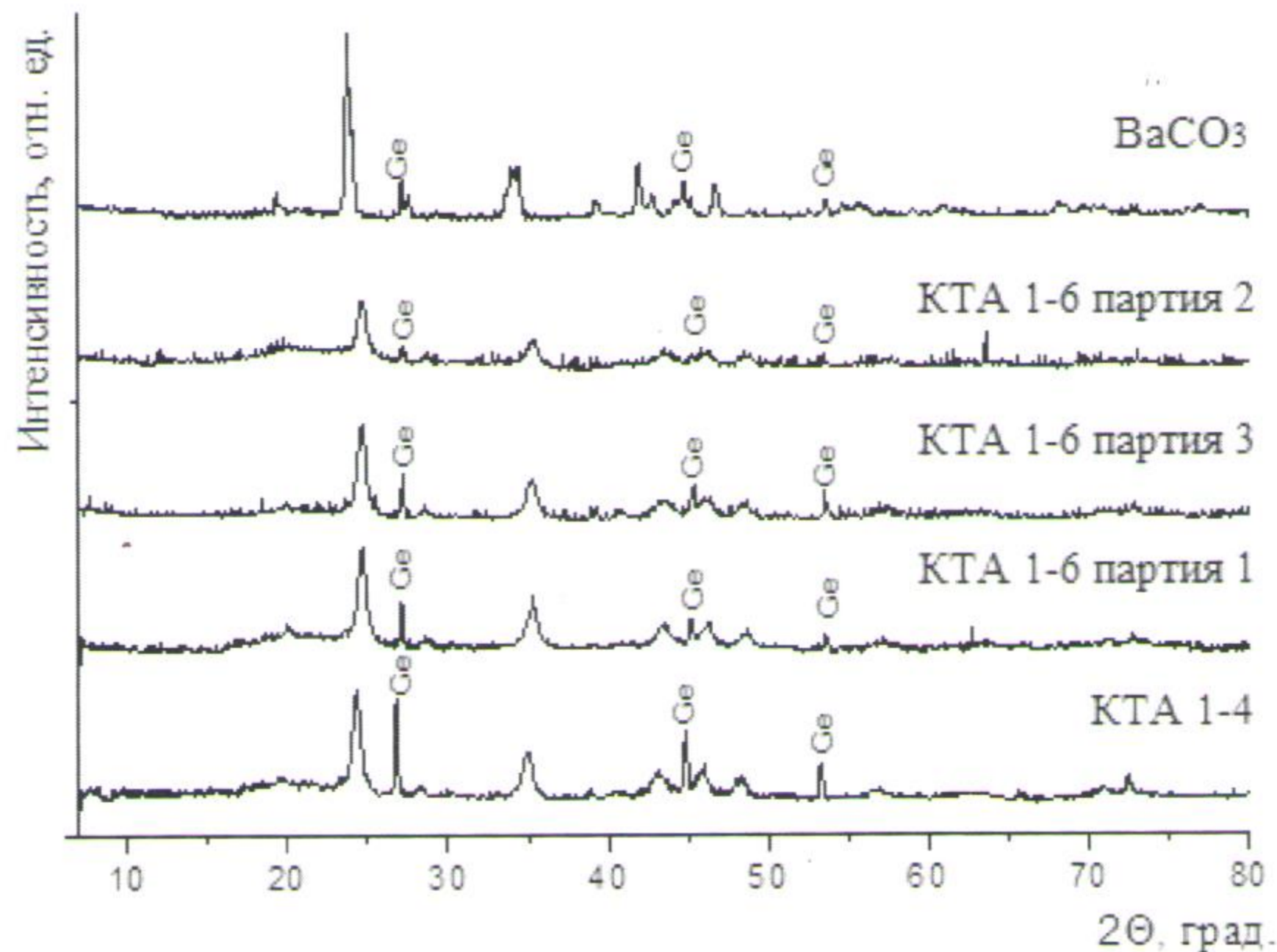


Рис. 2
Рентгенограммы карбоната бария и тройных карбонатов марок КТА 1-6 и КТА 1-4

Таблица 2

Параметры контроля качества тройных карбонатов

	Материал				
	BaCO ₃	КТА 1-4	КТА 1-6 партия 1	КТА 1-6 партия 2	КТА 1-6 партия 3
а, положение пика тройного карбоната, град.	-	23,318	23,654	24,673	23,644
d, межплоскостное расстояние пика в тройном карбонате, А	-	3,660	3,611	3,608	3,613
δθ, уширение пика тройного карбоната, град.	-	0,40	0,43	0,46	0,42
а ₀ , положение пика карбоната бария, град.	23,778	23,262	23,660	24,22	23,618
Δа, смещение пика карбоната бария, град.	Эталон	-0,516	-0,118	0,442	-0,160
δθ ₀ , уширение пика карбоната бария, град.	0,31	0,20	0,06	0,07	0,10
I, площадь пика карбоната бария в образце относительно площади тройного карбоната, %	100 %	7,5 %	1,1 %	3,8 %	2,3 %

Анализ полученных рентгенограмм и параметров, приведённых в табл. 2, позволил сформулировать критерии контроля качества тройных карбонатов бария-стронция-кальция для эффективного применения данного материала в качестве компонента катодов СВЧ приборов. На рис. 3 приведена схема выделения

критериев качества тройного карбоната по участку рентгенограммы в области двойных углов развёртки рентгеновского спектра 22-28 градусов.

На рис. 3 пик 1 – это пик германия, используемого в качестве внутреннего эталона и позволяющего определять положение других пиков на рентгенограмме с точ-

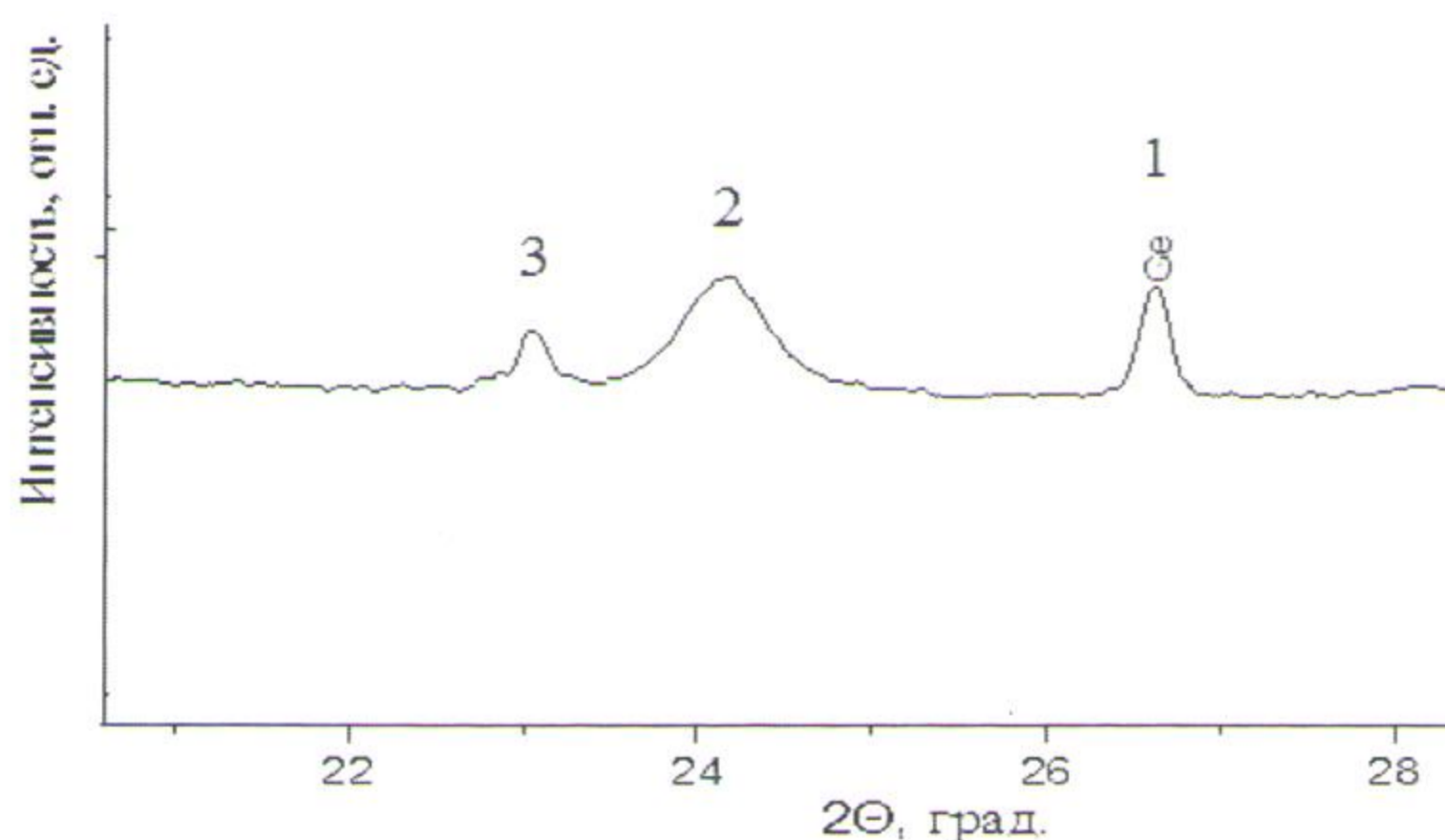


Рис. 3

Схема выделения параметров контроля качества тройных карбонатов

ностью до пятого знака после запятой. При этом пик 2 относится к фазе твёрдого раствора тройных карбонатов, а пик 3 – к фазе чистого карбоната бария. Резюмируя результаты исследований, можно сформулировать физические критерии качества тройного карбоната бария-стронция-кальция для применения его в качестве компонента материалов катодов СВЧ приборов:

– положение пика 2 (тройного карбоната): отражает состав твёрдого раствора тройного карбоната;

– ширина пика 2 (тройного карбоната): отражает разброс состава тройного карбоната;

– положение пика 3 (чистого карбоната бария): отражает уровень легирования

микропримесями, в том числе кальция и стронция;

– ширина пика 3 (чистого карбоната бария): отражает размер кристаллитов чистого карбоната бария;

– отношение площадей пиков 3 и 2: отражает содержание чистого карбоната бария в продукте синтеза.

Таким образом, метод рентгеноструктурного анализа продуктов синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция с использованием внутреннего германиевого эталона позволяет реализовать физически обоснованную методику контроля качества тройных карбонатов для применения их в качестве компонента материалов катодов электровакуумных СВЧ приборов.

Литература

1. Большаков, А.Ф. Фазовая неоднородность смешанных кристаллов карбонатов щелочноземельных металлов и её влияние на свойства оксидного катода / Большаков А.Ф., Абалдуев Б.В., Попов А.И. // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13. – № 7. – С. 1270-1274.
2. Капустин, В.И. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов: монография / Капустин В.И., Ли И.П. – М.: ИНФРА-М, 2021. – 370 с.
3. Мойжес, Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде / Б.Я. Мойжес. – М.: Наука, 1968. – 480 с.
4. Чистякова, М.А. Исследование структурно-фазовых превращений оксидного покрытия катодов в процессе формирования и срока службы / Чистякова М.А., Подкопаева Н.Н., Конинова Р.А. // Электронная техника. Сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы. – 1977. – № 4. – С. 106-113.

References

1. Bolshakov A. F., Abalduev B. V., Popov A. I. Fazovaya neodnorodnost' smeshannykh kristallov karbonatov shchelochnozemel'nykh metallov i yeyo vliyaniye na svoystva oksidnogo katoda [Phase inhomogeneity of mixed crystals of carbonates of alkaline earth metals and its effect on the properties of an oxide cathode]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye materialy*, 1977, vol. 13, no. 7, pp. 1270-1274.
2. Kapustin V. I., Li I. P. Teoriya, elektronnaya struktura i fizikokhimiya materialov katodov SVCH priborov [Theory, electronic structure, physics and chemistry of materials for cathodes of microwave devices]. Moscow, INFRA-M, 2021, 370 p.
3. Moyzhes B. Ya. Fizicheskiye protsessy v oksidnom katode [Physical processes in an oxide cathode]. Moscow, *Nauka*, 1968, 480 p.
4. Chistyakova M.A., Podkopaeva N.N., Konikova R.A. Issledovaniye strukturno-fazovykh prevrashcheniy oksidnogo pokrytiya katodov v protsesse formirovaniya i sroka sluzhby [Investigation of the structural-phase transformations of the oxide coating of cathodes on the stage of forming and during the life-time]. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 4. Elektrovakuumnyye i gazorazryadnyye pribory*. 1977, no. 4, pp. 106-113.