

## **СИНТЕЗ И РАЗМОЛ ИГОЛЬЧАТОГО ТРОЙНОГО КАРБОНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КАТОДОВ СВЧ-ПРИБОРОВ**

М.Б. Карсакова, В.И. Капустин, И.П. Ли, Н.Е. Кожевникова

### **АННОТАЦИЯ**

В работе представлены основные результаты проведения разработки технологии синтеза тройного карбоната бария-стронция-кальция, частицы которого имеют игольчатую форму, а также проведения разработки технологии размола полученного образца с последующим изучением результатов с использованием методов растровой микроскопии и седиментационного анализа.

### **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА**

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОКСИДНЫЙ КАТОД, РАСТРОВАЯ МИКРОСКОПИЯ, СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

## **SYNTHESIS AND GRINDING OF NEEDLE TRIPLE CARBONATE OF BARIUM-STRONTIUM-CALCIUM FOR CATHODES OF MICROWAVE DEVICES ULTRAHIGH FREQUENCY DEVICES**

M.B. Karsakova, V.I. Kapustin, I.P. Li, N.E. Kozhevnikova

### **ABSTRACT**

The work presents the main results of the development of the synthesis of triple barium-strontium-calcium carbonate, whose particles have a needle shape, as well as the development and subsequent study of the results using scanning microscopy and sedimentation analysis.

### **KEYWORDS**

CATHODE MATERIALS, OXIDE CATHODE, SCANNING MICROSCOPY, SEDIMENTATION ANALYSIS

Тройные карбонаты бария-стронция-кальция различных марок широко используются для нанесения оксидных покрытий в производстве катодов электровакуумных приборов. Из всех типов катодов в электровакуумных приборах оксидные катоды являются одним из самых распространённых, так как сочетают в себе эффективность, долговечность, работу при относительно небольших температурах и сравнительно небольшую стоимость. Выбор способа получения тройного карбоната бария-стронция-кальция и способа его нанесения на катод зависит от того, какие требования предъявляются к оксидному катоду в данном конкретном случае [1-3]. При изучении влияния формы кристаллов тройных карбонатов на эмиссию авторами [4] были проведены испытания катодов показавшие, что кристаллы с игольчатой структурой дают лучшую эмиссию, чем сферические и мелкие частицы, образующие плотное покрытие.

Целью работы являлась разработка технологии синтеза игольчатого тройного карбоната бария-стронция-кальция, а также разработка технологии его размола в шаровой мельнице с полимерным связующим для применения его в качестве компонента катодного материала для СВЧ-приборов.

Игольчатый тройной карбонат, получали приливанием трёх молярного водного раствора карбоната аммония комнатной температуры, стабилизированного аммиаком, к 0,2-молярному водному раствору соответствующих азотнокислых солей температурой 80°C. Средний размер зерна, измеряемый по методу газопроницаемости Козени-Кармана на приборах серии ПСХ, для данного образца равен 1,5 мкм. На снимке с растрового электронного микроскопа (Рис.1.) видно, что зёрна представляют собой как одинарные, так и сросшиеся иголки, размером до 26 мкм в длину и 1-1,5 мкм в ширину.

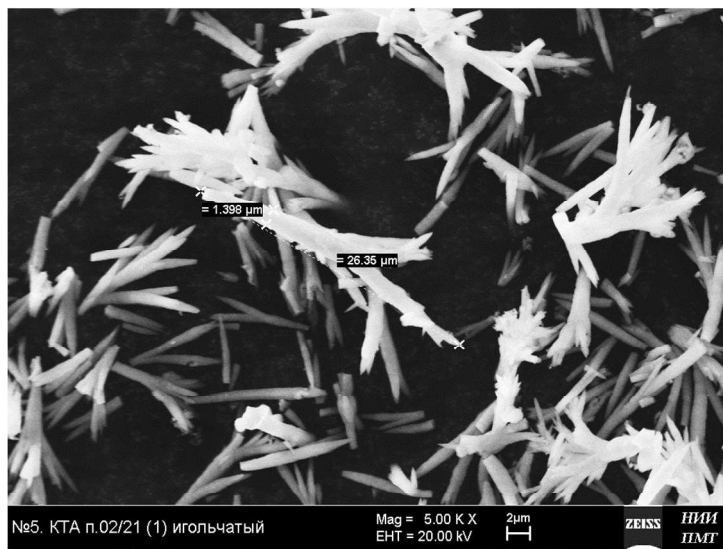


Рис.1. Внешний вид игольчатого тройного карбоната (увеличение в 5000 раз)

Размол игольчатого карбоната проводился в фарфоровом барабане с использованием алундовых шаров. На 75 г прокаленного порошка тройного карбоната брали 50 мл 3% биндера на основе полибутилметакрилата, 7,5 мл диэтилоксалата и 75 г алундовых шаров. Валковая мельница, используемая для перемешивания оксидных суспензий, имеет скорость вращения валков 60-80 об/мин. Перемешивание оксидной суспензии осуществлялось в течение 50 часов, с отбором проб через 1-6-25-50 часов соответственно. Изучение результатов размолы проводилось с использованием методов растровой микроскопии (Рис. 2 а-г).

На рис. 2г видно, что не все игольчатые частицы были размолоты. Следовательно, для получения более равномерного распределения частиц по размеру, время размолы следует увеличить. Так же о необходимости увеличения времени размолы свидетельствуют результаты проверки на агрегативную устойчивость суспензии.

Для проведения проверки на агрегативную устойчивость использовался метод седиментации. В мерный цилиндр заданного диаметра с плоским дном помещали 7 мл пробы суспензии и доливали 65 мл смеси растворителей следующего состава: 47,5 мл биндера на основе полибутилметакрилата, 16,5 мл изоамилацетата и 7 мл диэтилоксалата. Пробу суспензии тщательно перемешивали со смесью растворителей в течение 2-3 минут. Затем цилиндр со смесью устанавливали на штатив вертикально по отвесу. Высоту столба осадка контролировали в течение 5 часов (Табл. 1).

Суспензия в мерном цилиндре представляла собой малопрозрачную взвесь с трудноразличимой границей осадок-суспензия, образовавшийся на поверхности прозрачный слой очень медленно увеличивался в объёме и за 5 часов не превысил 3 мм. Границу осадка

определяли, просвечивая суспензию фонариком. Образовавшийся осадок имел рыхлую структуру.

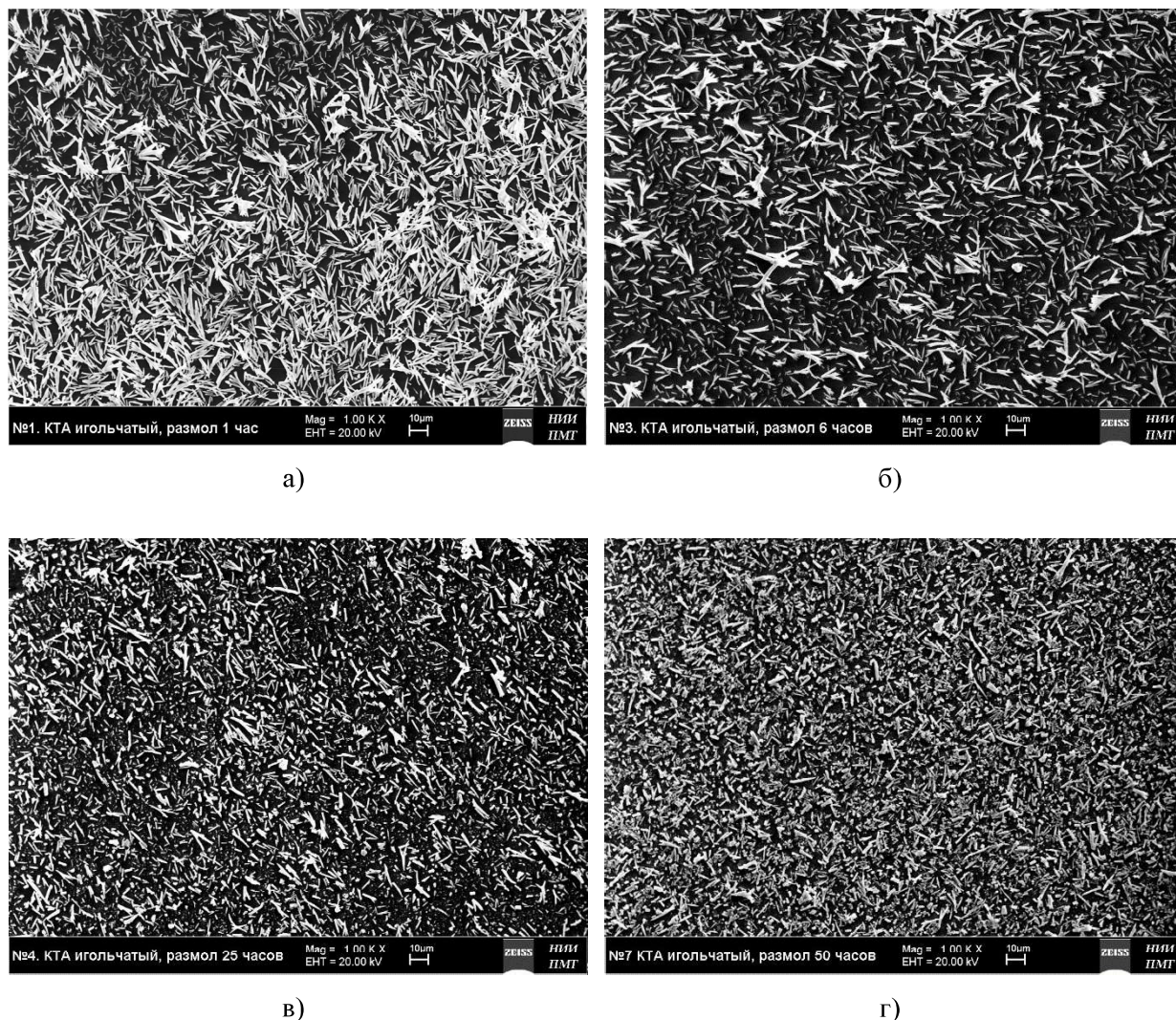


Рис.2. Результаты размола игольчатого тройного карбоната в течение а)- 1 часа; б) - 6 часов; в) - 25 часов; г) - 50 часов; (увеличение в 1000 раз)

Таблица 1  
 Результаты проверки суспензии на агрегативную устойчивость.

Время седиментации, ч	Высота столба осадка, мм	
	По технологии для суспензии КТА 1-6 с размером частиц 1-2 мкм	Экспериментальная для суспензии КТА игольчатого
1	1	28,5
2	Не указано	34,5
3	Не указано	46
4	3	49,5
5	Не указано	56

## ВЫВОДЫ

По быстрому образованию высокого столба осадка можно предположить наличие в суспензии большого числа частиц, размер которых превышает 2 мкм, что так же можно увидеть на рис. 3.

Так же потеря агрегативной устойчивости и быстрое образование высокого столба рыхлого осадка свидетельствует о коагуляции суспензии. Так как осадки, образующиеся из коагулированных суспензий, являются более рыхлыми, имеют больший седиментационный объём, чем осадки, получаемые из агрегативно устойчивых суспензий [5,6].



Рис.3. Результаты размола игольчатого тройного карбоната в течении 50 часов. (Увеличение в 10 000 раз)

Для получения более равномерного распределения частиц по размеру и увеличения агрегативной устойчивости время размола следует увеличить.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Способ изготовления эмиссионного материала для оксидных катодов// Патент РФ № 2019878 26.02.1992 Класс патента: H01J9/04 / Александров Е.М.; Шофман Г.С.; Лубянецкая К.Ф.; Фельдман Ф.С.
2. Способ получения мелкодисперсных порошков тройных и двойных карбонатов щелочноземельных элементов// Патент РФ № 180572 1966.03.26 Класс патента: C01F 11/18 / Артюшенко А.И., Батура З.Е., Кривобок В.И., Находнова А.П.
3. Кудинцева Г.А., Мельников А.И., Морозов А.В., Никонов Б.П. Термоэлектронные катоды. - М. Энергия, 1966. - 368с.
4. Оксидный катод. Сборник трудов международного конгресса, посвященного 50-летию открытия оксидного катода. Под ред. Проф. Б.М. Царева. Изд. Иностранной литературы. - М. - 1957 г.
5. Лит.: Фролов Ю. Г., Курс коллоидной химии, М., 1982;

6. Фридрихсберг Д. А., Курс коллоидной химии, 2 изд., Л., 1984.

#### **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

М.Б. Карсакова – инженер-технолог I категории лаборатории синтеза эмиссионно-активных соединений АО «Плутон», г. Москва.

В.И. Капустин – доктор физико-математических наук, профессор, главный специалист технического центра «Базовые технологии ЭВП», МИРЭА-Российский технологический университет; e-mail: kapustin@mirea.ru

И.П. Ли – доктор технических наук, заместитель генерального директора по научно-технологическому развитию АО «Плутон», г. Москва; e-mail: i.li@pluton.msk.ru

Н.Е. Кожевникова – начальник лаборатории синтеза эмиссионно-активных соединений АО «Плутон», г. Москва; e-mail: azariia@bk.ru