Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 285—290.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-285-290

УДК 621.318:544.015.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДНО–НИКЕЛЕВОГО КАТОДА МАГНЕТРОНА

© 2015 г. И. Ю. Кучина[1], Н. И. Полушин[1], Е. С. Захарова[1], И. П. Ли[2], В. С. Петров[2], В. И. Капустин[2,3], Н. Е. Леденцова[2,4]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

[2]ОАО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11, Москва, 105120, Россия

[3]Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники, просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Россия

[4]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», ул. Мясницкая, д. 20, Москва, 101000, Россия

Приведено экспериментальное обоснование выбора температурно–временнóго режима, предназначенного для технологии термообработки реального магнетрона по режиму, конечным результатом которого является разложение исходного карбоната бария до оксида бария.
Экспериментально установлены температуры полиморфных переходов в карбонате бария, температура диссоциации карбоната бария в различных атмосферах (на воздухе, в аргоне, углекислом газе и вакууме) для физического моделирования процессов, происходящих в откачиваемых магнетронах.
Определен фазовый состав исследуемого образца карбоната бария при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа на дифрактометре до и после нагрева. Экспериментально исследовано на высокотемпературном дифрактометре влияние температуры и времени изотермической выдержки на фазовый состав образца.
Исследованы химические и физико–химические процессы, происходящие с образцами в процессе нагрева с использованием дериватографа.
Приведен расчет энтальпии полиморфных переходов и энергии активации диссоциации. Представлены количественные данные, которые характеризуют кинетику фазовых переходов при различных режимах термообработки и наглядно показывают температурные интервалы существования различных фаз. Показано, что увеличение времени температурных остановок замедляет процесс перехода $BaCO_3$ в BaO. Установлено, что при нагреве карбоната бария наблюдалось спекание порошка.

Ключевые слова: оксидные катоды, оксид бария, диссоциация карбоната бария, полиморфные переходы в $BaCO_3$.

Введение

Развитие производства электровакуумных СВЧ–приборов для реализации гражданского и военного применения привело к необходимости исследований физико–химических процессов, происходящих при изготовлении эмиссионного слоя вещества катодных материалов, используемых в магнетроне [1, 2]. В производстве магнетронов финишным этапом технологии являются три последовательных режима термо– и термополевой обработки при непрерывной откачке внешним или внутренним (геттер) высоковакуумными насосами. В отпаянном магнетроне в режиме генерации возникает целый ряд нетермических механизмов десорбции.

Первый режим предназначен для термодесорбции с внутренней поверхности анодного блока и всех деталей внутренней арматуры при нагревании до 550 °С внешним нагревателем.

Второй режим термообработки (активирование оксидного катода) начинается при отключении внешнего нагревателя и предназначен для проведения микрометаллургического процесса. Он заключается не только в разложении исходного карбоната, но и в частичной термической диссоциации полученного оксида бария во внешнем электрическом поле для достижения необходимых эмиссионных свойств.

Оксид бария широко используют в качестве покрытия для катодов, эмиттирующего электроны. Реакция термического разложения карбоната бария проводится при температуре ~1200 °С и сопровождается, по сравнению

Кучина Ирина Юрьевна[1] — младший научный сотрудник, инженер, e–mail: kuchinaira@ya.ru; **Полушин Николай Иванович**[1] — кандидат техн. наук, доцент. зав. НИЛ СТМ, e–mail: polushin@misis.ru; **Захарова Елена Сергеевна**[1] — инженер, e–mail: elenazakharova93@gmail.com; **Ли Илларион Павлович**[2] — кандидат техн. наук, начальник отдела разработки катодов, научный руководитель предприятия, e–mail: ork@pluton.msk.ru; **Петров Владимир Семенович**[2] — кандидат техн. наук, доцент, инженер–технолог, e–mail: vsempetrov@yandex.ru; **Капустин Владимир Иванович**[2,3] — доктор физ.–мат. наук, профессор, главный специалист, e–mail: kapustin@mirea.ru; **Леденцова Наталья Евгеньевна**[2,4] — ведущий инженер–технолог (2), аспирант департамента электронной инженерии (4), e–mail: NEKharitonova@mail.ru

с термодесорбцией первого режима, достаточно интенсивными потоками молекул углекислого газа: $BaCO_{3тв} = BaO_{тв} + CO_{2газ}$.

Третий режим — режим генерации СВЧ–энергии реализуется при помещении отпаянного магнетрона в магнитостатическую систему. При включении напряжения накала и высокого напряжения происходит запуск магнетрона. В режиме генерации температура корпуса составляет ~150 °С, температура катода — 800—900 °С. В таких условиях термодесорбция является малозначительной, а нетермическая десорбция становится преобладающим фактором [3, 4].

Схема ступенчатого нагрева позволяет за счет выбора скорости нагревания и длительности изотермической выдержки решать одновременно две задачи: получить в объеме магнетрона давление остаточных газов внутри интервала значений $(1—10) \cdot 10^{-7}$ Па и обеспечить максимальный выход по массе реакции термической диссоциации для $CO_{2газ}$ и $BaO_{тв}$. Углекислый газ откачивается внешним высоковакуумным насосом.

Исходными компонентами оксидно–никелевого катода являются порошок никеля и порошок карбоната бария $BaCO_3$. Формообразование катода происходит холодным прессованием смеси порошков с последующим спеканием в вакууме.

Получение современных катодов протекает в инертной атмосфере водорода или вакууме. В таких режимах проводится быстрое и полное удаление углекислого газа. В представленной ниже работе в качестве инертной атмосферы выбран аргон.

Парциальное давление углекислого газа влияет на температуру разложения карбоната бария и, следовательно, на режимы изготовления катода. Для изучения влияния CO_2 на процессы диссоциации $BaCO_3$ проведены исследования в атмосферах CO_2 и воздуха для определения целесообразности производства катодов в аргоне.

Цель работы — исследование кинетики и механизма термического разложения карбоната бария, определение оптимальной температуры обжига в вакууме и возможности получения оксидной фазы в среде аргона для дальнейшего использования при производстве катодных материалов, изучение влияния наличия CO_2 на степень термической диссоциации $BaCO_3$ в атмосферах (воздух, аргон, CO_2).

Образцы и методы исследования

Исследования проводили на порошке $BaCO_3$ марки ЧДА ГОСТ 4158–80. Процессы, происходящие при нагреве $BaCO_3$ в атмосфере аргона, CO_2 и на воздухе, изучали с помощью дериватографа МОМ Q–1500D [5]. Исследуемый и эталонный порошковые образцы помещали в алундовые тигли. Скорость нагрева составляла 7,5 К/мин. Рентгенофазовый анализ образцов после дериватографии проводили на дифрактометре ДРОН–3М с монохроматизированным CoK_α–излучением.

Энтальпию фазовых переходов вычисляли по формуле

$$\Delta H_{эт} = \frac{\Delta H_{эт} m_{эт} N_{обр}}{m_{обр} N_{эт}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{эт}$ — энтальпия фазового перехода в эталоне, кДж/моль; $m_{эт}$, $m_{обр}$ — масса эталона и образца соответственно, г; $N_{эт}$, $N_{обр}$ — площади под пиком кривой дифференциального термического анализа эталона и образца соответственно.

Уравнение для расчета энергии активации по кривой дифференциального термогравиметрического анализа **(ДТГ)** [6—8] имеет вид

$$\ln \upsilon_m = B - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

где υ_m — скорость уменьшения массы исходного вещества (глубина кривой ДТГ), мг/мин; B — константа; E_a — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Из графика $\ln \upsilon_m$ — $1/T$ определяли значение энергии активации по формуле

$$E_a = 2{,}3Rk, \quad (3)$$

где k — тангенс угла наклона.

Для прямого исследования фазовых переходов использовали высокотемпературный дифрактометр Rigaku с монохроматизированным CuK_α–излучением. Съемку проводили непосредственно в процессе ступенчатого нагрева в вакууме $(6{,}6 \cdot 10^{-3}$ Па). Образец помещали в алундовый тигель и устанавливали на молибденовый нагреватель.

Идентификацию фаз выполняли с помощью программы PHAN (база данных JCPDS), а количественный анализ — с использованием программы PHAN% (основанной на методе Ритвельда). Обе программы разработаны в НИТУ «МИСиС» [9, 10].

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования фазовых переходов и диссоциации карбоната бария на дериватографе в атмосфере аргона, CO_2 и на воздухе представлены на рис. 1. Исходная масса навески составляла 800 мг.

В результате проведенных экспериментов определены температурный интервал и энтальпия полиморфных превращений α—β– и β—γ–$BaCO_3$ (табл. 1). Энтальпию фазовых переходов вычисляли по формуле (1). В качестве эталона для расчета энтальпии использовали порошок $CaCO_3$, снятый в аналогичных условиях. Согласно справочным данным [11], энтальпия термического разложения карбоната кальция составляет 178,2 кДж/моль.

Исследование в трех атмосферах показало, что переход α—β в $BaCO_3$ имеет температурный макси-

Таблица 1

Экспериментальные значения температурного интервала и энтальпии полиморфных превращений в $BaCo_3$ [Experimental Temperature Range and Enthalpy of Polymorphic Transformations in $BaCo_3$]

Атмосфера	Полиморфный переход	Экстремальные температуры на площади пика, °C	$N_{обр}$, с	ΔH, кДж/моль
Аргон	α—β	779—804—832	–4000	16 ± 4
	β—γ	923—967—981	–1050	4 ± 1
CO_2	α—β	768—806—832	–4545	18 ± 4
	β—γ	960—972—984	–506	2 ± 1
Воздух	α—β	788—814—838	–4360	18 ± 4
	β—γ	960—974—990	–700	3 ± 1

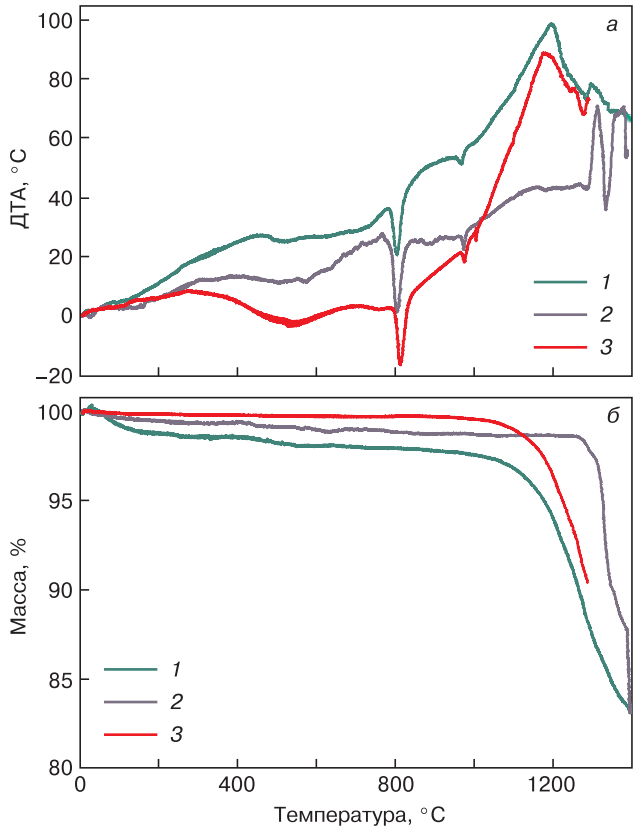

Рис. 1. Кривые ДТА (*а*) и ТГ (*б*):
1 — аргон; *2* — CO_2; *3* — воздух

Fig. 1. (*a*) Differential Thermal Analysis and (*б*) Thermogravimetry Curves:
(*1*) Argon, (*2*) CO_2 and (*3*) Air

мум при (808 ± 7) °C, β—γ в $BaCO_3$ — при температуре (971 ± 7) °C, что согласуется с литературными данными [12]. Необходимо заметить, что температура начала диссоциации $BaCO_3$ самая высокая в атмосфере CO_2, в атмосфере аргона она ниже, чем в CO_2, но несколько выше, чем на воздухе.

На дериватограммах, полученных в атмосфере аргона и на воздухе, можно заметить эндотермический пик (см. рис. 1, *а*) при температуре несколько выше температуры фазового перехода β—γ в $BaCO_3$. Рентгенофазовый анализ показал, что в образце присутствует фаза α–$BaCO_3$, а также наблюдается совершенствование кристаллической структуры.

По дериватограммам по формуле (3) были рассчитаны энергии активации диссоциации $BaCo_3$ для трех различных атмосфер (аргон, CO_2, воздух). В исследованных атмосферах при температуре выше 1180 °C (см. рис. 1, *а*) наблюдаются несколько эндотермических пиков. Первый из них на кривых ДТА характеризует начало процесса диссоциации $BaCO_3$. Результаты представлены в табл. 2.

По данным расчетов, полученных другими авторами [13], значение энергии активации составляет: 225—283 кДж/моль. Если удаление газообразного продукта не является быстрым и полным, то повторная адсорбция CO_2 на BaO может привести к установлению равновесия внутри пор и каналов в слое продукта, что ведет к высоким значениям E_a.

По данным работы [14], диссоциация $BaCO_3$ происходит при 1400 °C. В зависимости от давления CO_2 температура разложения $BaCO_3$ меняется от 550 до 900 °C [15]. Возможно также протекание реакции рекарбонизации оксида бария.

Для интерпретации остальных эндотермических пиков проведены исследования методом рентгеновской дифрактометрии образцов, нагретых в дериватографе до температуры 1190 и 1290 °C на воздухе, и затем охлажденных. По результатам съемок установлено, что в образцах присутствуют фазы $BaCO_3$, BaO_2, $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$. Наличие фазы $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ свидетельствует о формировании BaO. Также наблюдается спекание образующегося порошка и значительное увеличение объема, сопровождающееся разрывом тигля.

При нагреве в дериватографе до температуры 1290 °C, по–видимому, начинается взаимодействие исследуемого образца с материалом тигля. После охлаждения образца установили, что он полностью провзаимодействовал с тиглем. Рентгенофазовый анализ внутренней части тигля показал наличие

Таблица 2

Значения энергии активации для трех атмосфер [Activation Energies for Three Atmospheres]

Атмосфера	Экспериментальные температуры начала диссоциации $BaCO_3$, °C	Энергия активации, кДж/моль
Аргон	1196—1283—1296	153 ± 15
CO_2	1311—1335—1357	1111 ± 111
Воздух	1168—1275—1287	230 ± 23

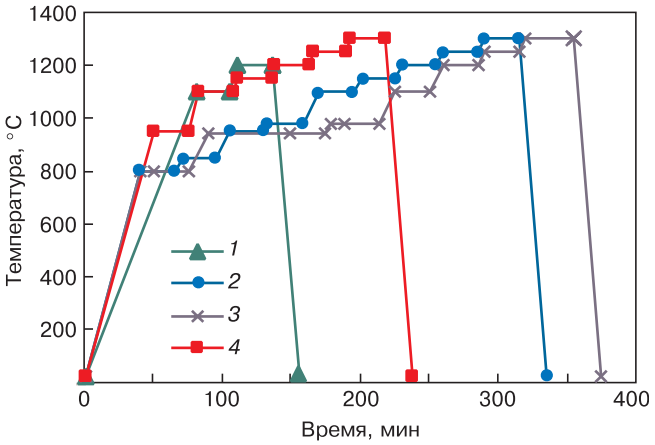

Рис. 2. Программа управления температурой экспериментов № 1—4 (*1—4*) для образцов $BaCo_3$

Fig. 2. Experimental Temperature Control for (*1—4*) $BaCo_3$ Specimens Nos. 1—4

единственной фазы — $BaAl_2O_4$. Исследование взаимодействия BaO с Al_2O_3 очень важно при производстве оксидных катодов состава BaO—CaO—Al_2O_3.

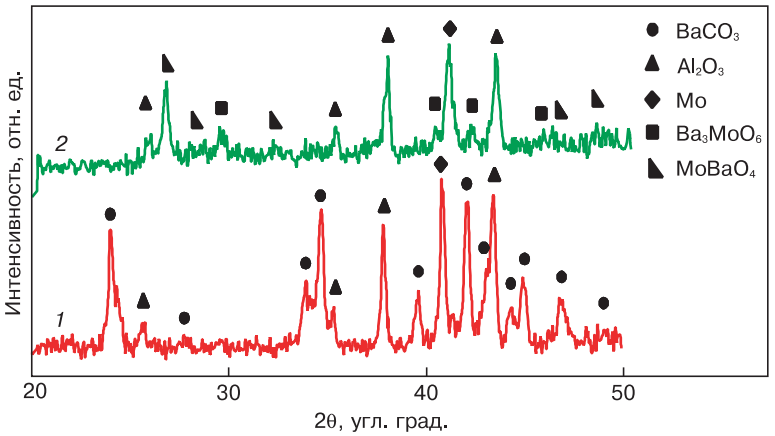

Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы $BaCO_3$, полученные в высокотемпературном дифрактометре, и результаты РФА: *1* — исходный образец; *2* — образец после нагрева

Fig. 3. High–Temperature $BaCo_3$ *X*–Ray Diffraction Patterns and *X*–Ray Phase Analysis Data: (*1*) As–Grown Specimen and (*2*) As–Annealed Specimen

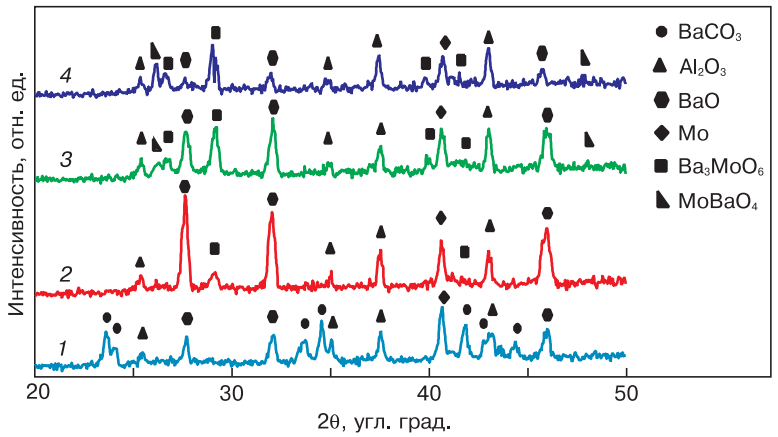

Рис. 4. РФА в процессе нагрева до температуры *T*, °C: *1* — 950; *2* — 1150, *3* — 1200; *4* — 1300

Fig. 4. *X*–Ray Phase Analysis During Heating to: (*1*) 950, (*2*) 1150, (*3*) 1200 and (*4*) 1300 °C

Исследование диссоциации $BaCo_3$ на высокотемпературном дифрактометре в вакууме. Для уточнения процессов, происходящих с карбонатом бария при нагреве в вакууме, проведена серия экспериментов, состоящая из четырех съемок на дифрактометре Rigaku с высокотемпературной приставкой. Температурно–временной режим экспериментов показан на рис. 2.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы и результаты фазового анализа **(РФА)** образца до (кривая *1*) и после (кривая *2*) проведенного температурного эксперимента.

При температурах до 800—850 °C исходный фазовый состав не изменился ($BaCO_3$ — образец, Al_2O_3 — алундовый тигель, Mo — нагреватель). Фаза $BaCO_3$ сохранила исходную ромбическую структуру. При температуре выше 850—1000 °C начинается процесс декарбонизации с образованием фазы BaO (рис. 4, кривая *1*). При тепереатурах 1100—1200 °C $BaCO_3$ полностью разлагается, количество фазы BaO достигает своего максимума, образуется новая фаза Ba_3MoO_6 (см. рис. 4, кривые *2* и *3*). При температуре 1200—1250 °C образуется новая фаза $MoBaO_4$ (см. рис. 4, кривые *3* и *4*). При 1300 °C интенсивность пиков BaO уменьшается, а после охлаждения до 25 °C BaO практически исчезает. Таким образом, диссоциация $BaCO_3$ в вакууме начинается при 850—1000 °C. При нагреве с большим временем выдержки процесс перехода $BaCO_3$ в BaO замедляется (так, в эксперименте 1 карбонат бария полностью разложился при 1100 °C за 70 мин, эксперименте 2 — при 1150 °C за 200 мин, эксперименте 4 — при 1150 °C за 100 мин, эксперименте 3 — при 1200 °C за 270 мин) (см. рис. 3, кривая *2*). Было обнаружено, что фазы Ba_3MoO_6 и $MoBaO_4$ образуются, несмотря на отсутствие прямого контакта порошка $BaCO_3$ с поверхностью нагревателя из Mo. Вероятно, эти фазы образуются из–за взаимодействия BaO с летучим оксидом MoO_3 (см. рис. 4). Исследование такого взаимодействия прямым методом высокотемпературного РФА является очень информативным, так как при производстве металлопористых оксидных катодов используют губчатый W, который обладает близкими свойствами с Mo.

Результаты количественного фазового анализа образца представлены на рис. 5. Количественные данные характеризуют кинетику фазовых переходов и наглядно показывают температурные интервалы существования различных фаз.

Определение процента выхода по массе продуктов реакции термической диссоциации карбоната бария осуществляли по данным дериватографического исследования

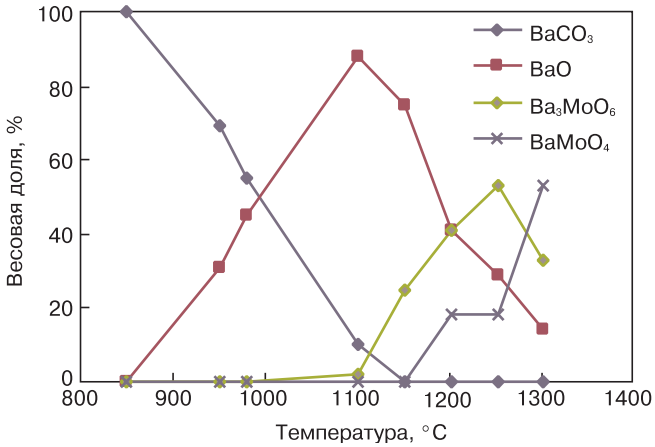

Рис. 5. Результаты полуколичественного РФА образцов $BaCo_3$
Fig. 5. Semi–Quantitative *X*–Ray Phase Analysis Data for the Specimens

в аргоне с поощью уравнения химической реакции по известной массе одного из участников реакции. Масса m исходного порошка карбоната бария при дериватографическом исследовании в аргоне составляла 0,82 г. Отсюда рассчитывали массы продуктов реакции: $m(CO_2)$ = 0,185 г (22 вес. долей, %) и $m(BaO)$ = 0,643 г (78 вес. долей, %).

В этом эксперименте при разложении $BaCO_3$ происходит убыль массы $m_{уб}$ = 0,18 г (22 вес. долей, %) при температуре 1450 °С (см. рис. 1). Следовательно, вся убыль массы происходит за счет выделения углекислого газа. В работе [16] приведены данные о скорости испарения BaO. По мнению авторов работы [16], при температуре 1450 °С ее значение составляет $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ кг/(м$^2 \cdot$ с). Однако в данном исследовании в соответствии с балансом масс подтвердить сублимацию BaO не удалось.

По данным рентгенодифрактометрического исследования в вакууме возможно также рассчитать степень разложения $BaCO_3$ при интересующей температуре.

Таблица 3

Сравнение значений весовых долей для атмосфер аргона, и вакуума
[Weight Fractions for Argon Atmosphere and Vacuum]

Температура, °С	Весовые доли, %					
	$BaCO_3$		BaO		CO_2	
	Вакуум	Аргон	Вакуум	Аргон	Вакуум	Аргон
800	100	99,9	0	0,1	—	0,0
850	100	99,7	0	0,2	—	0,1
940	100	99,0	0	0,8	—	0,2
950	69	98,9	31	0,9	—	0,2
980	54	98,5	45	1,2	—	0,3
1100	10	94,2	88	4,5	—	1,3

В вакууме разложение карбоната бария полностью происходит при температуре 1100 °С. При дальнейшем нагреве образца образуются молибдаты бария. Поэтому сравнение значений весовых долей $BaCO_3$, BaO, CO_2 для двух атмосфер (вакуум, аргон) целесообразнее проводить до этой температуры. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Заключение

Экспериментально установлены температуры полиморфных превращений $BaCO_3$ для атмосферы аргона, CO_2, воздуха: α—β–переход — (808 ± 7) °С, β—γ–переход — (971 ± 7) °С. Показано, что полиморфные превращения в карбонате бария в трех атмосферах (CO_2, аргон, воздух) совпадают в пределах ошибки проведения эксперимента (±10 °С).

Установлено, что частичная диссоциация $BaCO_3$ (первая эндотермическая реакция) с образованием BaO в атмосфере CO_2 происходит при температуре (1335 ± 7) °С, в атмосфере аргона — (1283 ± 7 °С), на воздухе — (1275 ± 7) °С. При нагреве наблюдается спекание порошка. Стоит отметить, что при более высоких температурах идет вторая эндотермическая реакция, природу которой установить не удалось.

В вакууме из–за низкого парциального давления CO_2 не происходят полиморфные превращения $BaCO_3$, и он сохраняет исходную орторомбическую сингонию до полного разложения.

Обнаружено, что диссоциация $BaCO_3$ в вакууме начинается при 850—1000 °С. При нагреве с большим временем выдержки процесс перехода $BaCO_3$ в BaO замедляется.

Количество BaO в вакууме максимально при температуре 1100—1150 °С. Фаза Ba_3MoO_6 образуется при температуре 1100—1150 °С, фаза $MoBaO_4$ — при 1200—1250 °С.

Библиографический список

1. **Мельникова, И. П.** Разработка технологических процессов изготовления катодных систем с улучшенными физико–техническими характеристиками для мощных электровакуумных приборов: автореф. дис. ... д–ра техн. наук. – Саратов, 2014. – 38 с.

2. **Капустин, В. И.** Скандатные катоды СВЧ–приборов: достижения и перспективы / В. И. Капустин, И. П. Ли // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2015. – № 2. – С. 124—136.

3. **Дюбуа, Б. Ч.** Современные эффективные катоды / Б. Ч. Дюбуа, А. П. Королев // Электрон. техника. Сер. 1, СВЧ–техника. – 2011. – Вып. 1(508). – С. 5—24.

4. **Марченко, В. Б.** Современные катоды / В. Б. Марченко. – М.–Л. : Госэнергоиздат, 1958. – 34 с.

5. **Полушин, Н. И.** Сверхтвердые материалы. Рентгенографические, электронно–микроскопические и дериватографические методы исследования сверхтвердых материалов / Н. И. Полушин, И. Ю. Кучина, А. Л. Маслов. – М. : МИСиС, 2014. – 57 с.

6. **Турукбаева, А. К.** Определение энергии активации оксалат неодима (РЗЭ) методом дифференциально–термического анализа в программе DELPHI / А. К. Турукбаева // Сб. материалов V Междунар. науч.–практ. конф. «Научные исследования: от теории к практике». – Чебоксары, 2015. – С. 28—33.

7. **Горшков, В. С.** Методы физико–химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Высш. шк., 1981. – 335 с.

8. **Пилоян, Г. О.** Введение в теорию термического анализа / Г. О. Пилоян. – М. : Наука, 1964. – 233 с.

9. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электронно–оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : МИСиС, 2002. – 360 с.

10. **Кучина, И. Ю.** Исследование графитизации алмаза методом высокотемпературной дифрактометрии / И. Ю. Кучина, Н. И. Полушин, Н. Н. Степарева // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 24—26.

11. **Герасимов, Я. И.** Курс физической химии / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин. – М. : Химия, 1973. – Т. 2. – 624 с.

12. **Леденцова, Н. Е.** Электронная структура и технологии оксидно–никелевых катодных материалов / Н. Е. Леденцова. Дис. ... канд. техн. наук. – М., 2016. – 145 с.

13. **Браун, М.** Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М. : Мир, 1983. – 360 с.

14. **Ахметов, Т. Г.** Химия и технология соединений бария / Т. Г. Ахметов. – М. : Химия, 1974. – 152 с.

15. **Никонов, Б. П.** Оксидный катод / Б. П. Никонов. –М. : Энергия, 1979. – 237 с.

16. **Мойжес, Б. Я.** Физические процессы в оксидном катоде / Б. Я. Мойжес. – М. : Наука, 1968. – 479 с.

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 285—290.

Experimental support of magnetron nickel oxide cathode fabrication process

Irina Yu. Kuchina[1] — Junior Researcher, Engineer (kuchinaira@ya.ru); **Nikolay I. Polushin**[1] — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (polushin@misis.ru); **Elena S. Zakharova**[1] — Engineer (elenazakharova93@gmail.com); **Illarion P. Li**[2] — Cand. Sci. (Eng.), Scientific Supervisor of the Enterprise (ork@pluton.msk.ru); **Vladimir S. Petrov**[2] — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Engineer–Technologist (vsempetrov@yandex.ru); **Vladimir I. Kapustin**[2,3] — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Chief Specialist (kapustin@mirea.ru); **Natalya E. Ledentsova**[2,4] — Leading Engineer-Technologist (2), Postgraduate Student (4) (NEKharitonova@mail.ru)

[1] ***National University of Science and Technology «MISIS»,***
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

[2] ***JSC «Pluton»,***
11 N. Syromiatnicheskaya Str., Moscow 105120, Russia

[3] ***Moscow Technological University (MIREA),***
78 Vernadsky Ave., Moscow 119454, Russia

[4] ***National Research University Higher School of Economics,***
20 Myasnitskaya Str., Moscow 101000, Russia

Abstract. This work is an experimental justification of the choice of temperature and time modes designed for the heat treatment of real magnetrons, the end result of which is the initial decomposition of barium carbonate to barium oxide. We have experimentally determined the temperatures of polymorphic transitions in barium carbonate and the temperature of barium carbonate dissociation in different atmospheres, i.e. air, argon, carbon dioxide and in vacuum, for physical modeling of processes occurring in pumped magnetrons. We have determined the phase composition of the test barium carbonate specimen at room temperature by *X*–ray phase analysis (XPA) on a diffractometer before and after heating and experimentally investigated the effect of temperature and time of isothermal exposure on the phase composition on a high temperature diffractometer. We have studies the chemical and physicochemical processes occurring in the samples during heating using a derivatograph. We have calculated the enthalpy of the polymorphic transitions and the activation energy of dissociation. We have presented quantitative data characterizing the kinetics of phase transitions for various heat treatment modes and demonstrated the temperature existence ranges of different phases. We have established that reducing the heating rate and increasing the time of heating interruptions slow down the process of $BaCO_3$ to BaO transition. We have established that sintering of the powder occurs during heating of barium carbonate.

Keywords: oxide cathodes, barium oxide, dissociation of barium carbonate, polymorphic transitions in $BaCO_3$

References

1. Melnikova I. P. *Razrabotka tehnologicheskih processov izgotovleniya katodnih sistem s uluchshennimi fiziko–tehnicheskimi harakteristikami dlya moschnih elektrovakuumnih priborov*: avtoref. diss. ... d–ra tehn. nauk. [Development of technological processes of manufacture of the cathode system with improved physical and technical characteristics of powerful vacuum devices: avtoref. diss. ... Dr. Tech. Sci.]. Saratov., 2014. 38 p. (In Russ.)

2. Kapustin V. I., Li I. P. Scandate cathode microwave devices: achievements and prospects. *Elektronika: nauka, tehnologiya, biznes.* 2015, no. 2. pp. 124—136. (In Russ.)

3. Djubua B. Ch., Korolev A. N. Modern effective cathodes (To the history of their creation in FSUE «RPC «Istok»). *Elektronnaya tekhnika. Ser. 1, SVCh-tekhnika = Electronic engineering. Ser. 1. Microwave Engineering.* 2011, no. 1. pp. 5—24. (In Russ.)

4. Marchenko V. B. *Sovremenie katodi* [Modern cathodes]. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat, 1958. 34 p. (In Russ.)

5. Polushin N. I., Kuchina I. Yu., Maslov A. L. *Sverhtverdie materiali. Rentgenograficheskie, elektronno–mikroskopicheskie i derivatograficheskie metodi issledovaniya sverhtverdih materialov* [Superhard materials. *X*–ray diffraction, electron microscopic methods and derivative–graphic studies of superhard materials.]. Moscow: MISIS, 2014. 57 p. (In Russ.)

6. Turukbaeva A. K. Determination of the activation energy for the oxalate neodymium (REE) method differentialating analysis in the DELPHI program. *Sbornik materialov V Mejdunarodnoi nauchno–prakticheskoi konferencii Nauchnie issledovaniya: ot teorii k praktike.* Cheboksary, 2015, pp. 28—33. (In Russ.)

7. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savel'ev V. G. *Metody fiziko–himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv* [Methods of physicochemical analysis of binding agents]. Moscow: Vysshaya shkola, 1981. 335 p. (In Russ.)

8. Piloyan G. O. *Vvedenie v teoriyu termicheskogo analiza* [Introduction to the theory of thermal analysis]. Moscow: Nauka, 1964. 233 p. (In Russ.)

9. Gorelik S. S., Skakov Y. A., Rastorguev L. N. *Rentrenograficheskii i elektronno–opticheskii analiz* [X–ray and electron–optical analysis]. Moscow: MISIS, 2002. 360 p. (In Russ.)

10. Kuchina I. Yu., Polushin N. I., Stepareva N. N. Research graphitization of diamond using high–temperature diffraction. *Izvestiya visshih uchebnih zavedenii. Himiya i himicheskaya tehnologiya.* 2013, vol. 56, no. 7, pp. 24—26. (In Russ.)

11. Gerasimov Ya. I., Dreving V. P., Eremin E. N., Kiselev A. V., Lebedev V. P., Panchenkov G. M., Shlygin A. I. *Kurs fizicheskoj himii* [Course in physical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1973. Vol. 2, 624 p. (In Russ.)

12. Ledentsova N. E. *Elektronnaya struktura i tehnologii oksidno–nikelevih katodnih materialov:* diss. ... kand. tehn. nauk [Electronic structure and technology of oxide–nickel cathode materials: diss. ... cand. tech. sci.]. Moscow, 2016. 145 p. (In Russ.)

13. Braun M., Dollymore D., Galway A. *Reakcii tverdyh tel* [Reactions of Solids]. Moscow: Mir, 1983. 360 p. (In Russ.)

14. Ahmetov T. G. *Himiya i tekhnologiya soedinenij bariya* [Chemistry and technology of compounds of barium]. Moscow: Khimiya, 1974. 152 p. (In Russ.)

15. Nikonov B. P. *Oksidnyj katod* [Oxide cathode]. Moscow: Energiya, 1979. 237 p. (In Russ.)

16. Moizhes B. Ya. *Fizicheskie processy v oksidnom katode* [Physical processes in oxide cathode]. Moscow: Nauka, 1968. 479 p. (In Russ.)

Received November 13, 2015