

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО СПЛАВА Mo-Zr

Сабилов А.К.

И.О. доцент ТГПУ имени Низами

<https://doi.org/10.5281/zenodo.6760597>

Аннотация. В данной работе изучались эмиссионные свойства окисленных сплавов тугоплавких металлов Mo-Zr в потоке атомов цезия. Целью настоящей работы является уменьшение значения работы выхода системы сплав - кислород - цезий. Добавка молибдена 3 атомных% циркония увеличивает величину и стабильность эмиссии в потоке атомов цезия при его окислении в атмосфере кислорода при температуре его $T = 1200\text{K}$. Прочность сплава Mo-Zr исследовали методом электронной спектроскопии Оже.

Ключевые слова: эмиссия, молибден, цирконий, эффект Киркендалля, диффузия, адсорбция, выход работы, температура, поверхность, Оже-спектр, окисление, концентрация, сплав - кислород - цезий, атмосфера, растворение, стабилизация.

EMISSION PROPERTIES OF OXIDIZED Mo-Zr ALLOY

Abstract. This article studied the emission properties of oxidized alloys of refractory metals (Mo-Zr) in a stream of cesium atoms. The aim of this work is to reduce the value of the work function of the alloy - oxygen - cesium system. The addition of 3 atomic% zirconium to molybdenum increases the value and stability of emission in the flux of cesium atoms during its oxidation in an oxygen atmosphere at its temperature $T = 1200\text{K}$. The surface of the Mo - Zr alloy was studied by Auger electron spectroscopy.

Keywords: emission, molybdenum, zirconium, Kirkendall effect, diffusion, adsorption, work function, temperature, surface, Auger spectrum, oxidation, concentration, oxygen - cesium - alloy, atmosphere, solubility, degassing, stabilization.

ВВЕДЕНИЕ

Эмиссионные свойства сплавов окисленных тугоплавких металлов Mo-Zr в потоке атомов цезия. Целью данной работы является снятие значения работы выхода системы сплав - кислород - цезий. Введение 3-атомного х-циркония в молибден повышает величину и стабильность выбросов в потоке атомов цезия при его окислении в атмосфере кислорода при температуре его $T = 1200\text{K}$. Прочность сплава Mo-Zr исследовали с помощью электронной спектроскопии Оже (ОЭС).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование элементного состава поверхности сплава позволяет прогнозировать условия, необходимые для получения эффективных материалов для термоэмиссионных преобразователей энергии в системе сплав - кислород - цезий. Такое исследование позволяет выявить эффект Киркендалля при изменении поверхностного элементного состава сплава, где возможно образование интерметаллических композиций, таких как Mo₂Zr. Таким образом, в настоящей работе методом ОЭС было изучено изменение состава поверхности Mo, легированного 3 ат.% Zr и 0,05 ат. % С. Концентрация углерода в сплаве может влиять на формирование пленки Zr на поверхности сплава, так как она может реагировать с Mo и Zr и образовывать их карбиды. Таким образом, изменение интенсивности оже-пика для элементов поверхности сплава наблюдалось при термоанестезии в вакууме $<5 \cdot 10^{-10}$ Торр.

В сплаве Mo-Zr, содержащем 3 ат. % Zr и 0,05 ат. % C, исследовали методом Оже-электронной спектроскопии. Исследуемые результаты демонстрируют сложную тенденцию температурной зависимости состава поверхности элемента в интервале от комнатной температуры до 2150 К. Уровень содержания примесей углерода и кислорода получен при температуре примерно от 1400 К до 50 К. В результате эффекта Киркендалла содержание Zr в 5 раз больше, чем при комнатной температуре из-за сильной диффузии атомов Zr на поверхность сплава.

Эмиссионные свойства сплава – кислород – цезий зависят не только от составляющих, но и от концентрации углерода, при которой не может быть достигнуто граничное значение около 1,2 эВ для работы выхода. Наличие примесей атомов углерода на поверхности сплава может приводить к возможному карбидообразованию, что препятствует формированию однородной одноатомной пленки Zr на поверхности сплава, а также пленки системы металл-кислород-цезий.

Эмиссионные свойства неокисленного сплава зависят от элементного состава поверхности. Согласно эффекту Киркендалла, атом легкоплавкого компонента - атом циркония выходит на поверхность молибдена. Это происходит, когда сплав нагревается и должна образоваться пленка диоксида циркония.

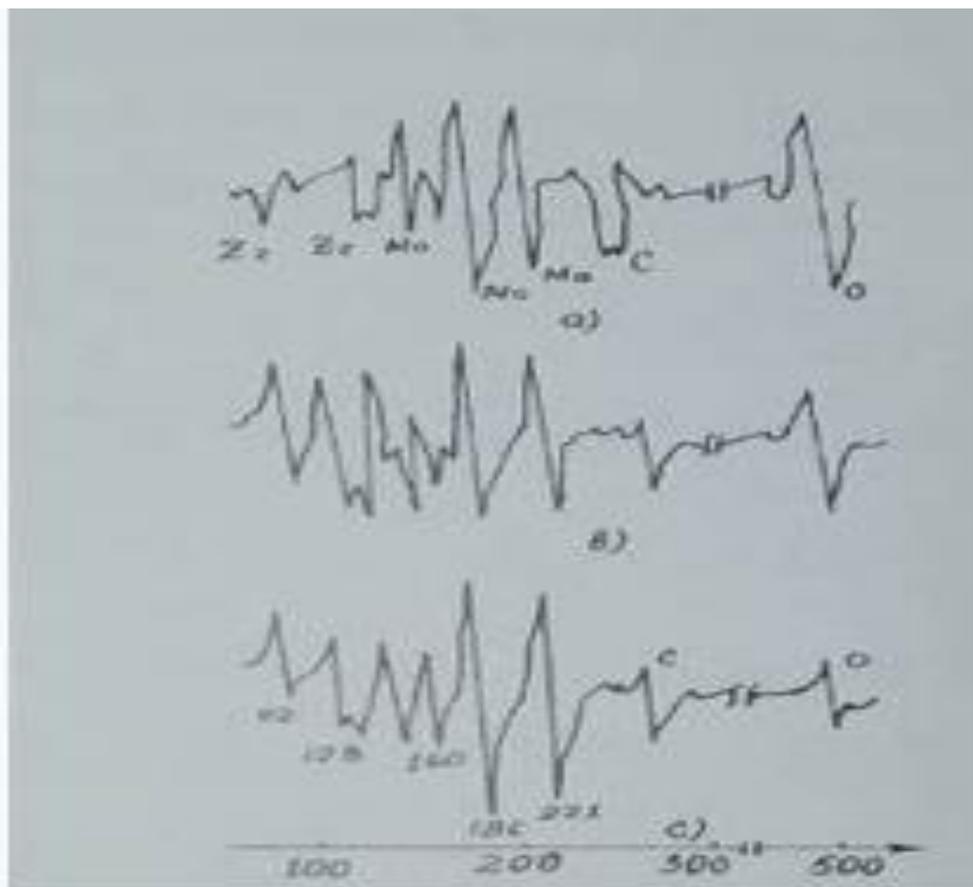
РЕЗУЛЬТАТЫ

Добавление диоксида циркония к молибдену должно привести к следующему:

- воздействие Киркендалла на термическую обработку сплава Mo-Zr в вакууме, диффундирует атомарный цирконий на поверхность молибдена и должен образовываться пленочный диоксид циркония;
- структура пленки циркония длинная и имеет структуру, близкую к структуре тип ОЦК (объемно-центрированная кубическая), если она субмонослойная;
- по сравнению с чистым цирконием сплав молибдена с цирконием более тугоплавкий, что приводит к повышению стойкости системы металл-кислород-цезий;
- Добавление циркония к молибдену приводит к увеличению растворения кислорода в молибдене.

Оже-спектрометр был коммерческой модификацией IOS. 005 Спектрометр с цилиндрическим зеркалом и автоматическим набором данных. Образец сплава вырезают в виде диска толщиной около 1 мм и диаметром 8–10 мм. Обработку и обезгаживание образцов проводили с помощью бомбардировки пучком. Проверку и калибровку оже-спектров Mo и Zr проводили на термически дегазированных пластинах Mo и Zr. Это позволило откалибровать форму оже-пиков Mo и Zr, а также интенсивность тонких структурных пиков, поскольку низкоэнергетические оже-спектры очень близки по энергии.

На рис. 1 (а) Показания сплава оже-спектра, прогретого при 1127 К в течении 15 мин. Из рисунка видно, что Оже-спектры Zr, Mo, C и O хорошо выражены. Это свидетельствует о том, что прочность сплава обогащена кислородом и углеродом. По-видимому, углерод существует в двойном состояниях, а именно в абсорбированном состоянии и в карбидной фазе.



ENERGY, эВ

Рис. 1. Оже-спектры расплавленного Mo-Zr после нагревания при 1127 К (а), 1692 К (б) и 2153 К (в)

За время работы выход электрона в поле, измеренный при полном токе, составил 3,95 эВ. Столь относительно высокое значение работы выхода сплава обусловлено присутствием атомов кислорода на поверхности сплава.

Оже-спектр и работа выхода сплава измерялись через кайды 100 К. При температуре нагрева от 1650 К до 1750 К наблюдалось обогащение поверхности сплава атомами Zr. Оже-спектра поверхности сплава, прогретой при 1692 К в течении 15 мин. представлено на рис. 1 (б). Из рисунка видно, что концентрации кислорода и углерода примерно в два раза больше и углерода остается, возможно, только в карбидной фазе. Нагреть зажигание до 2100 К и довести его до резкого снижения концентрации углерода и кислорода на поверхности сплава. На рис. 1 (в) видно, что при нагреве сплава при 2153 К в течении 15 мин. Концентрации углерода и кислорода уменьшались за 1,5-2 года. Следует отметить, что эти концентрации атомов Zr уменьшаются из-за их испарения с поверхности.

Поверхность сплава Mo-Zr ачутся от примесей в процессе термического нагрева. Поверхностный состав сплава изучался методом электронной спектроскопии. Mo-Zr отчетливо проявляются в спектрах циркония, молибдена, углерода и кислорода по поверхности сплава. Отсюда следует, что прочность сплава обогащается кислородом и углеродом. При этой операции выход сплава Mo-Zr, определенный методом полного тока,

составляет 3,95 эВ. Такое относительно высокое значение работы выхода сплава обусловлено наличием кислорода на поверхности.

При повышении температуры фиксируется температура регистра 100К и определяется спектр поверхности и плавится выход выхода. Более интенсивное обогащение поверхности сплава атомами циркония наблюдалось при температуре нагревах $T = 650-1750\text{K}$. После нагрева при температуре 1700К концентрация кислорода и углерода на поверхности сплава увеличивается до 2 градусов.

Нагрев сплава при температуре $T = 2100\text{K}$ приводит к резкому снижению концентрации углерода и кислорода на поверхности сплава. При нагреве при температуре $T=2150\text{K}$ в потоке в течение 10 минут концентрация углерода и кислорода уменьшается в 1,5-2 раза. В то же время необходимо отметить заметное увеличение концентрации атомов циркония по схеме ix испарения с поверхностью.

Минимальная концентрация углерода достигается при температуре $T = 1350-1400\text{K}$. Это связано с окислением углерода кислородом при этой температуре. При этом наблюдается резкое увеличение оже-пика кислорода на поверхности сплава за счет его интенсивной диффузии изнутри. Окисление при этой температуре расплавов в атмосфере кислорода приводит к заметному повышению концентрации кислорода, но не к полному исчезновению его.

Следует отметить, что интенсивная диффузия циркония по поверхности сплава происходит при температуре 1650-1750К. Длительная выдержка при этой температуре приводит к обогащению поверхности атомами циркония. Это означает, что эффект Киркендалла эффективен для лечения Mo-Zr. Пренебрегая вероятностью образования интерметаллида типа Mo_2Zr , происхо это интенсивное обогащение поверхности сплава атомами циркония. В этом случае поверхность также обогащается атомами углерода.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как мы наблюдали на поверхности сплава W-Zr, наличие атомов углерода на поверхности сплава не позволяет получить сплошную пленку циркония на поверхности. Углерод взаимодействует с атомами молибдена и диоксида циркония, образуя пленку циркония на поверхности молибдена. Такая неоднородность поверхности, а также наличие атомов углерода сильно влияет на эмиссионные свойства системы сплав - кислород - цезий.

Наибольшая концентрация циркония на поверхности достигает при ее нагреве до температуры 1700 К. Поэтому в этих условиях сплав выдерживает стабилизацию выхода ЭГ, а затем окисляет сплав Mo-Zr при $T = 1100 - 1400\text{K}$ в атмосфере с кислородом $3-5 \cdot 10^{-6}$ Тор в течение 30 минут. Наименьшее значение работы выхода окисленного сплава Mo-Zr в потоке атомов цезия наблюдается при его окислении при температуре

$T = 1400\text{K}$ и составляет 1,30-1,35 эВ.

Отмечено, что сильная диффузия Zr на поверхности сплава при температурах 1650–1750 К. На данный момент ясно, что эффект Киркендалла действителен для mo-Zr. Таким образом, несмотря на возможное образование интерметаллидов типа Mo_2Zr , поверхность сплава сильно обогащена атомами Zr. Более того, при температуре от 1600 К до 1800 К поверхность была обогащена углеродом. Увеличение количества атомов углерода на поверхности, препятствующее образованию на ней сплошной пленки Zr, наблюдалось на сплаве Nb – Zr. Возможно, что реакции между Mo, Zr и атомом углерода

С на пленке Zr, образовавшейся на поверхности Mo. Образование карбида Zr, а не карбида Mo, термодинамически более выгодно. С другой стороны, высокий температурный коэффициент выхода сплава Mo-Zr ($1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) способствует неоднородности поверхности. Такая неоднородная поверхность, а также наличие атома углерода влияет на эмиссионные свойства системы сплав - кислород - цезий.

Наибольшая концентрация Zr достигает по поверхности, нагретой примерно до 1700 К. Сплав подвергся воздействию этих условий до стабилизации его работы выхода, а также других спектров элементов. Затем сплав окисляют при температуре от 1100 до 1400 К в кислороде воздуха при давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Торр в течение 30 мин. Достигнуть минимальных значений между 1,30 эВ и 1,35 эВ в работе выхода для сплава, окисляемого при 1400 К в потоке атомов цезия, что не является предельным уровнем 1,2 эВ для работы выхода. Такая операция окисления, по-видимому, связана с минимизацией концентрации атомов углерода на поверхности. Эти количества углерода предотвращают возможное образование кластеров $Mo_nO_mC_s$, ответственных за эмиссионные свойства. Таким образом, эффект Киркендалла справедлив и для сплава Mo-Zr при нагреве в вакууме при температуре 1650–1750 К, когда его прочность обогащается атомами Zr. Однако значительная концентрация углерода препятствует образованию однородной пленки Zr на поверхности сплава и, последовательно, получению граничного уровня 1,2 эВ для работы выхода в системе сплав - кислород - цезий.

ВЫВОДЫ

Таким образом, эффект Киркендалла справедлив и для сплава Mo-Zr. Это происходит при нагреве в вакууме при температуре $T = 1650-1750$ К и интенсивном нагреве поверхности сплава циркония. Однако наличие заметной концентрации углерода не позволяет получить однородную пленку циркония на поверхности сплава, последовательно, выйти на работу выхода системы сплав - кислород - цезий на уровне 1,2 эВ.

Использованная литература

1. Сабиров А.К. Исследование эмиссионных свойств сплавов с цирконием. Вестник ТАДИ, 2018, № 2, 15-18
2. Сабиров А.К., Туламетов М.А., Каюмова М.Р. Эмиссионные свойства Mo-La-Zr, Точная наука, 2019, № 60, 2-3.
3. Физическая металлургия, Москва. издательство Мир. 1998 г.
4. Окисление металлов. Под редакцией Бенара. Москва.1996.
5. Палатник Л.С., Фуке М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и структура конденсированных пленок. Москва, Изд-во Наука, 1997 г.
6. Бурибаев И. и др. Влияние химических изменений прочности сплавов Nb-Zr на эмиссионные свойства. Сборник научных трудов Физическая электроника, Ташкент. 1987 г.