C12A7空心阴极发射体的失效研究*

华志伟，叶展雯，王平阳

（上海交通大学 机械与动力工程学院，上海 200240）

摘 要：为进一步提高新型C12A7空心阴极的工作性能与寿命，发射体失效形式的微观分析十分必要。本文利用SEM，EDS，XRD等技术对C12A7发射体的熔融和氧化问题进行研究，分析了失效发射体放电前后的表面形貌和组分变化。结果表明，C12A7发射体在放电后发射表面出现大量球形颗粒，不当工作条件下的发射体易过热，产生熔融再结晶形貌，且在高温下分解产生了不利于放电的$CaAl_2O_4$和$Ca_3Al_2O_6$。C12A7空心阴极虽有一定的抗氧化性，但在系统漏气状态下依然会被持续氧化，产生不可逆的中毒现象。

关键词：电子化合物；空心阴极；微观分析；熔化；氧化

中图分类号：V439 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4055（2022）11-210270-07

DOI：10.13675/j.cnki. tjjs. 210270

Failure Emitters of C12A7 Hollow Cathode

HUA Zhi-wei，YE Zhan-wen，WANG Ping-yang

（School of Mechanical Engineering，Shanghai Jiaotong University，Shanghai 200240，China）

Abstract：To further improve the performance and lifetime of the novel C12A7 hollow cathode，microscopic analysis of the failure samples of the C12A7 emitter is necessary. The surface morphology and component changes of C12A7 emitters with melting and oxidation problems before and after discharge were investigated by SEM，EDS and XRD. The results show that a large number of spherical particles appeared on the C12A7 emitter surface after discharge. Morphology of molten and recrystallization was detected on the melted emitter under improper working conditions. The C12A7 emitter also decomposed into $CaAl_2O_4$and $Ca_3Al_2O_6$at high temperature which are unfavorable to the discharge. Although the C12A7 hollow cathode was reported with a certain oxidation resistance，it could also be oxidized in the leakage state of the system，resulting in an irreversible poisoning phenomenon.

Key words：Electride；Hollow cathode；Microscopic analysis；Melting；Oxidation

1 引 言

空心阴极作为电推进系统的关键组件，承担着提供初始电子电离工质气体以及中和推力器羽流保护航天器表面等任务，对于霍尔推力器和离子推力器而言都是不可或缺的存在[1]。目前有技术较为成熟且广泛应用的电推进的空心阴极主要有钡钨和六硼化镧两种阴极[2]。六硼化镧的点火温度高达1450℃，对加热器的性能和寿命要求很高[3]。钡钨阴极的工作温度在1200℃左右，虽低于六硼化镧阴极，

* **收稿日期**：2021-05-06；**修订日期**：2021-09-24。
基金项目：装备预研航天科技联合基金（6141B061203）。
作者简介：华志伟，博士生，研究领域为电推进空心阴极。
通讯作者：王平阳，博士，副教授，研究领域为空间推进技术。
引用格式：华志伟，叶展雯，王平阳. C12A7空心阴极发射体的失效研究[J]. 推进技术，2022，43(11)：210270. （HUA Zhi-wei，YE Zhan-wen，WANG Ping-yang. Failure Emitters of C12A7 Hollow Cathode[J]. *Journal of Propulsion Technology*，2022，43(11)：210270.）

但其抗中毒能力差，对工质的纯度要求极高，点火过程也极为严苛和繁琐。因此有着较低工作温度和高抗毒性的C12A7阴极引起了人们的关注，据报道，C12A7电子化合物的逸出功可低至0.6eV，远低于钡钨的2.1eV和六硼化镧的2.7eV[4]。如图1所示，在同等电流密度条件下，C12A7空心阴极的工作温度将远低于钡钨和六硼化镧阴极。

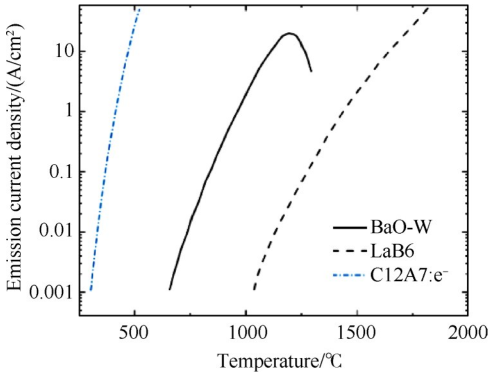


Fig. 1 Emission currents of various neutralizer insert materials in dependency of the insert temperature[4]

C12A7（$12CaO\cdot7Al_2O_3$），全称七铝酸十二钙，东京工业大学于2003年首次提出[5]。C12A7电子化合物（C12A7：e^-）是C12A7中氧原子被电子取代后形成的一类衍生物，2006年一经问世，便因其极低的理论逸出功和室温下极高的稳定性而引发各界关注[6]。2011年，科罗拉多州立大学的Rand等[7]首次将其应用于电推进空心阴极并成功点火。此后，美国海军实验室的McDonald等与德国德累斯顿工业大学的Drobny等和Rand等[8-10]陆续展开了C12A7空心阴极的相关研究。C12A7空心阴极的样机虽然实现了短时间内的自持放电并且也和霍尔推力器进行了联试实验，但是放电似乎并不稳定，频繁的熄火和闪烁使得这款新型阴极尚不能长时间支持霍尔推力器的稳定运行。尤其是高电流工作模式下出现的发射体的退化以及软化变形等现象更是严重限制了阴极的性能和寿命。据文献报道，C12A7：e^-对温度十分敏感，其熔点仅有1290℃，在1250℃左右即开始软化，长时间处于1200℃也会逐渐分解[4,11]。因此，他们优化了阴极结构并且尝试了铜等导热性能更强的材料，试图降低运行过程中发射体部分的热量，这在一定程度上提高了阴极工作时间和性能，但并不能完全消除这种缺陷。

我国目前在电推进领域应用最多的是钡钨和六硼化镧这两类空心阴极，C12A7这种新型空心阴极的开发研究非常少。哈工大的初彦峰[12]最早开展C12A7的样机研制工作和耐氧化性测试，结果表明C12A7空心阴极可在高达1.8%的氧气浓度下维持放电。北京工业大学的张忻等[13-14]则是做了很多C12A7：e^-的合成方法和掺杂改性方面的工作。上海交通大学开发了以外部加热方式启动的C12A7空心阴极并成功与一台小功率霍尔推力器联试，阴极工作总时长超十个小时[15]。虽然目前已实现C12A7空心阴极较长时间的稳定点火，但在研发过程中还是出现了很多阴极工作失败的案例，包括阴极性能的快速退化、发射体过热熔化以及氧化中毒等。

由于C12A7空心阴极的研究时间较短，面世刚刚十多年，很多关键材料参数包括逸出功、工作温度等尚未有一个定论，其放电时特有的失效机制和背后机理都不甚清楚。为了探索C12A7发射体的工作机理与失效机制，本文对C12A7无热子空心阴极实验过程中出现的氧化和熔化样本进行了微观表征工作，分析了C12A7发射体热电子发射时的微观过程和失效机理，为未来高性能、长寿命的C12A7阴极的设计与实验提供借鉴和参考。

2 实验装置及参数测量方法

2.1 空心阴极设计

C12A7电子化合物由北京工业大学提供，烧结成型的原件为黑色圆柱体，经特种刀具加工后制成长10mm，内径3mm，外径5mm的空心圆柱体，如图2所示，外部由石墨套包裹，将C12A7发射体与金属管隔绝开来，防止C12A7电子化合物在高温条件下可能发生的分解退化[13]。相较于传统空心阴极，C12A7发射体对温度敏感，应当具有更快速散热的特征。在参考无热子空心阴极的设计结构基础上，综合国内外文献关于C12A7阴极的设计与优化特征后，C12A7空心阴极的结构尺寸如图3所示，为降低发射体内部的温度梯度，整体较为短粗，阴极管壁更厚。其中，

Fig. 2 Tubular C12A7 insertand the graphite sheath

阴极顶小孔的直径为1mm，触持极小孔直径为2mm，两极之间的间距为2.5mm。

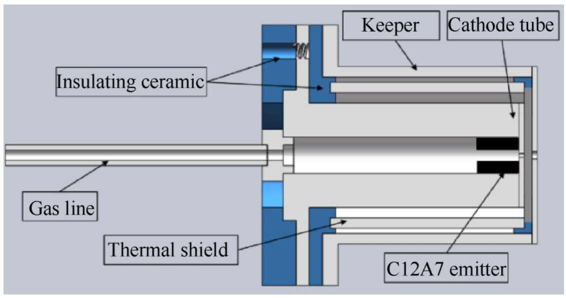


Fig. 3 Schematic cross-section of the C12A7 hollow cathode

2.2 实验系统及仪器

实验用真空舱尺寸为 φ400mm×1200mm，配备两台分子泵，有效抽速为2000L/s，极限压力为 2.0×10^{-5}Pa。由于真空舱尺寸较小，大流量条件下实验时工作压力通常在 10^{-2}Pa量级，不超过0.1Pa。电源系统由艾德克斯IT6516 DC power supply（750V/15A/1800W）和IT6515 DC power supply（500V/20A/1800W）组成。实验电路设计如图4所示。电源部分由触持极电源和阳极电源组成。触持极回路中串联一个100Ω的电阻用以保护电源。

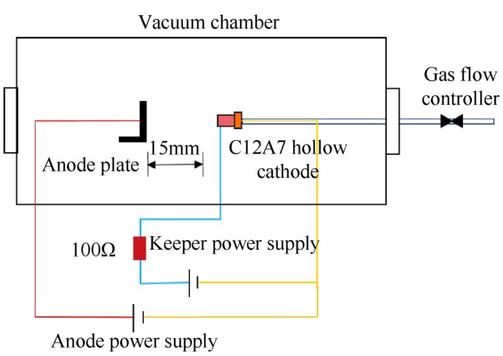


Fig. 4 Schematic of the experimental setup

C12A7发射体样品内部和外部表面和横截面的微观形态用FEI NANOSEM 200型高分辨率扫描电子显微镜进行表征，C12A7发射体的成分则是使用X射线衍射仪（DMAX-IIIB，Cu Kα辐射，k=1.5418Å）进行分析。

3 实验结果及分析

在无热子C12A7空心阴极的早期实验中，钼和316不锈钢材料分别作为阴极主体材料进行了加工测试，不锈钢材料的熔点在1400℃以上，理论上高于C12A7空心阴极的工作温度[9]。其中钼、钽等这一类高熔点金属是传统空心阴极中的常用材料，但这类金属也存在着价格昂贵、不易加工和焊接等问题。由于C12A7空心阴极的工作温度较低，Drobny等[16-17]研究中也有测试不锈钢和铜作为阴极主体材料的效果，其中铜质平板发射体的C12A7空心阴极实现了稳定放电，工作总时长也有大幅提升。

3.1 C12A7阴极的放电特性

如图5所示，钼C12A7空心阴极在点火电压400V，预置电流6A，3mg/s氩气条件下启动。但阴极内部仅有气体击穿，始终无法切换至弧光放电模式。在长时间击穿加热过程后，击穿放电突然终止，但触持极上仍有数百毫安的电流，说明此时发射体的温度很高，仍有大量的热电子发射。实验终止发射体取出，由图5可以看出发射体明显熔融，靠近阴极顶部分的发射体软化变形，彻底堵塞发射体内孔，工质气体已无法流出。该发射体的设计尺寸为外径5mm，内径3mm，但由于加工误差导致内外圆偏心，壁厚最薄处已不足1mm。不当的点火参数和过薄的壁厚是导致发射体严重熔融的主要因素。

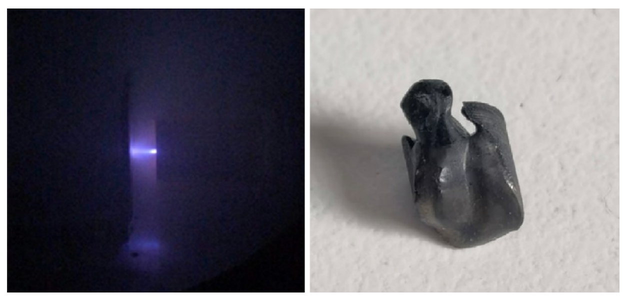


Fig. 5 Heaterless C12A7 hollow cathode and the melting emitter (U_k=400V, I_k=6A, 3mg/s Ar)

结构优化后的C12A7空心阴极随后在氙气工质条件下进行了测试，阴极管与法兰还有气管等所有部件均采用不锈钢材料并焊接成一体，阴极管小孔直径为1.5mm，触持极小孔直径1mm，两极间距为2mm。该阴极同时配备一个不锈钢圆环安置在阴极管外侧，作为热屏保温。触持极与绝缘陶瓷之间以石墨柔性垫片作为密封，防止漏气。该阴极在1.5mg/s氙气，触持极电源设定为400V，1A的条件下被成功启动，并立即进入弧光放电模式，触持极上电流稳定在1A左右，电压由400V迅速降低至20V左右，在28.9~25.3V波动。由图6可以看出，阴极出口羽流有明显的羽状特征，且可以看见一些黑色的颗粒状溅射物从小孔喷出，这次放电仅维持数分钟便自动终止。C12A7无热子空心阴极可以以相同的参数再次启动，但阳极电压明显升高，在38.26~31.37V波动，虽

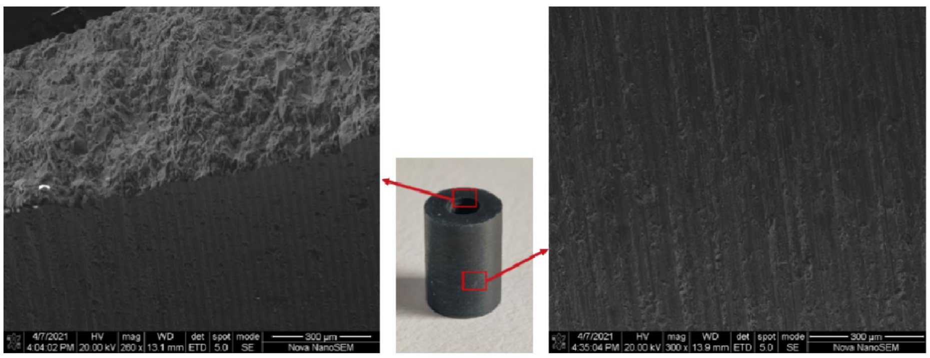
然放电持续时间比首次更长，但依旧不够稳定，经历了几次点火循环之后，空心阴极点火变得越来越困难，最终无法再进入自持放电模式。

实验后发射体取出如图6所示，发射体颜色发生明显转变，表面层由原先的纯黑色变为灰白。由C12A7电子化合物的制备工艺可知，白色是C12A7氧化物的典型特征，当氧原子逐渐被电子替代时，C12A7前驱体的颜色也会逐渐向黑色转变，最终形成C12A7电子化合物[11]。经检漏仪检测后发现靠进质量流量计入口处的卡套松脱，实验过程中大气漏入（漏率大约为10^3Pa·m^3/s），C12A7发射体很可能因此被严重氧化，且无法通过加热和离子轰击清除，导致频繁熄灭并最终彻底失去了电子发射能力。

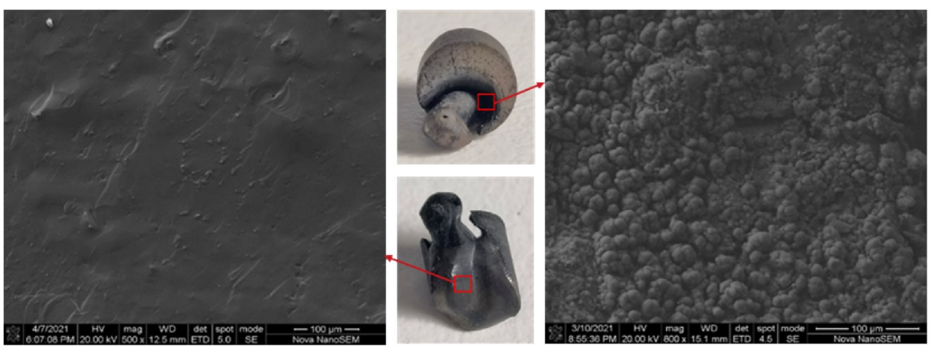
Fig. 6　Heaterless C12A7 hollow cathode and the oxidized emitter (U_k=400V,I_k=1A, 1.5mg/s Xe)

3.2　SEM-EDS分析

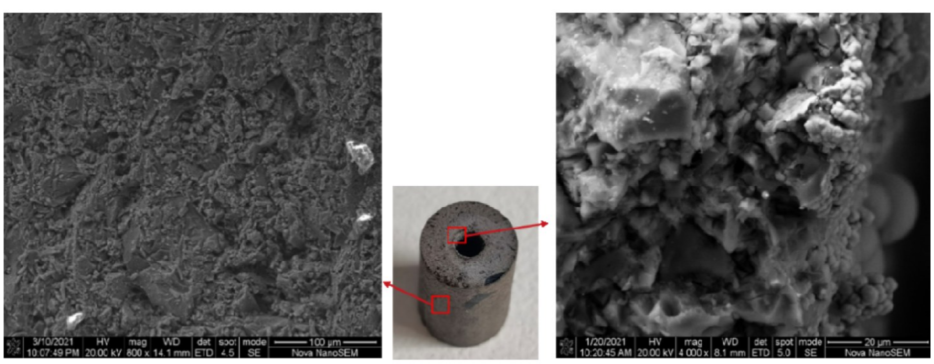
为了研究发射体在放电前后的微观形貌与组分变化，对熔融和失效的C12A7发射体进行了电镜扫描和能谱分析，并与放电前的发射体进行了对比。图7



(a) Before discharge



(b) Melting after discharge

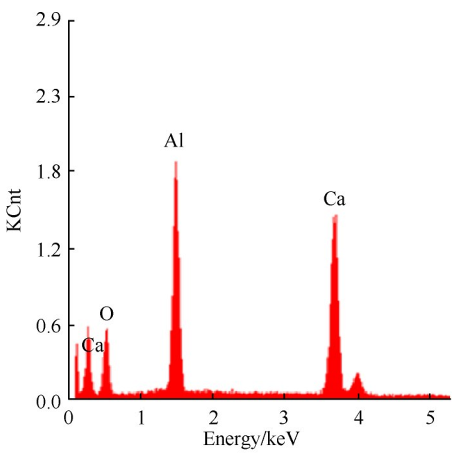


(c) Oxidation after discharge

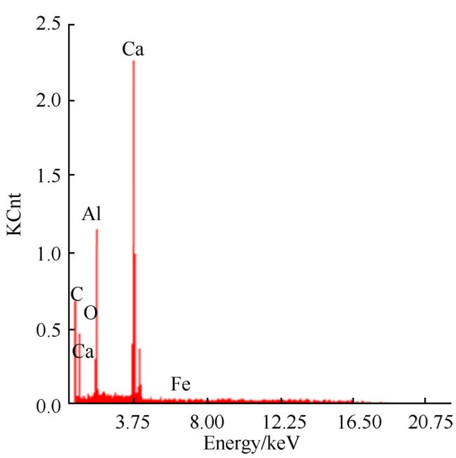
Fig. 7　Morphology observation of the C12A7 emitters by SEM

(a)为加工完毕后未放电之前的C12A7发射体，圆柱的端面平整，内外壁面则十分光滑，刀具加工后的痕迹清晰可见。图7(b)展示了发射体熔融后的微观形貌，熔融处光滑致密，为熔融后再结晶形貌。靠近端面处的发射体表面则出现了大量细密的球状凸起。图7(c)为氧化发射体的微观形貌，圆柱端面在放电后变得疏松粗糙，截面处的发射体内壁面表层同样出现了大小不一的球状颗粒物。发射体的内壁面作为主要的发射表面，是发射体中温度最高的部分，据此推测C12A7发射体在达到所需的热电子发射温度后，其发射表面会受热凸起，形成球状颗粒簇，如果此时工作参数不当或引出电流过高时，这些球形颗粒簇会继续扩展以维持更高的热电子密度，当温度不能迅速从发射体内表面导出时，这些球状颗粒将会过热熔化，汇聚在表面形成熔融层，并在重力作用下流动，造成发射体软化变形。

C12A7发射体的元素分析结果如图8所示，EDS分析表明放电后发射体外壁面主要元素为Ca，Al，O，C，Fe等。其中Ca，Al，O是C12A7($12CaO\cdot7Al_2O_3$)的



(a) Before discharge



(b) After discharge

Fig. 8　EDS of the C12A7 emitter

主要组成元素。其它元素中Fe元素是来自于阴极中的不锈钢组件，C元素则来自于石墨保护套管。C12A7发射体在放电前后的内表面元素含量见表1，未放电之前的发射体中Ca元素和Al元素之比为21.28%:24.33%，约为6:7，接近$12CaO\cdot7Al_2O_3$的化学计量比，说明加工过程中的热力作用并没有对发射体造成太大影响。而在熔化和氧化发射体的发射表面Ca:Al约为24.28%:28.87%和23.24%:29.26%，钙、铝元素占比相较于放电之前略有上升，但原子比仍接近6:7，说明发射体虽有熔融和氧化的问题，但主体依然是C12A7相。

Table 1　Atomic ratios of specific elements (At %) measured by EDS at the internal surface of the C12A7:e$^-$ emitters before and after discharge

C12A7 emitter	Ca	Al	O
Before discharge	21.28	24.33	54.39
Melting	24.28	28.87	46.65
Oxidation	23.24	29.26	47.50

3.3　XRD分析

由于EDS技术对元素含量的测量存在一定误差，且通常只能测单点或部分区域的元素组成，所以EDS结果并不能很好地判断发射体表面的物相组成。而XRD技术通过对材料表面进行X射线衍射，分析其衍射图谱，可以更准确地确定材料的成分。熔化、氧化样本以及发射体放电前的XRD图谱如图9所示，其中放电前的发射体图谱与C12A7标准衍射数据卡(PDF:09-0413)对应良好，各衍射峰尖锐独立，说明加工过程并未对C12A7电子化合物的物性产生影响。氧化C12A7发射体后的衍射峰同样与标准数据卡对应，说明本身仍然是纯C12A7相，但表层颜色的明显转变说明C12A7晶体笼腔内的电子已被O^{2-}离子所取代，失去了电子发射能力，即

$$[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^-)+O_2\rightarrow[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(2O^{2-})$$

熔融发射体的衍射图谱中则出现了其他的杂峰，分别是$CaAl_2O_4$(CA)和$Ca_3Al_2O_6$(C3A)，说明C12A7电子化合物在高温情况下会发生分解反应，即

$$2[12CaO\cdot7Al_2O_3]\rightarrow9CaAl_2O_4+5Ca_3Al_2O_6$$

这两种物质是C12A7电子化合物的前驱体，属于合成过程中的阶段性产物，具有绝缘性质，不利于热电子发射。因此，C12A7空心阴极在工作过程应当严格注意控制发射体温度，除了避免发射体本身超温熔融之外，避免电子化合物在高温下的分解退化也很重要。

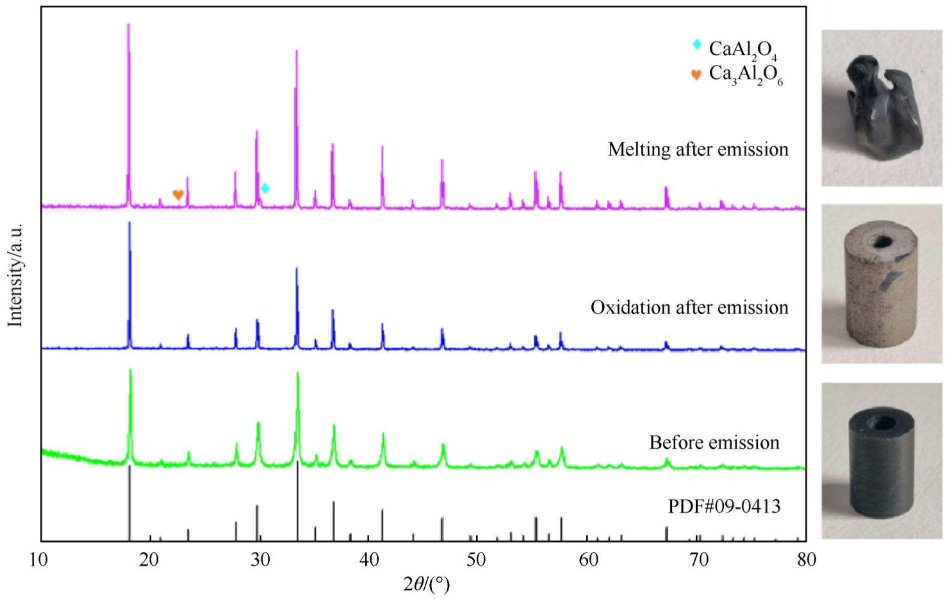


Fig. 9　X- ray diffraction patterns of C12A7 emitters before and after discharge

4　结　论

通过本文研究，得到如下结论：

（1）SEM结果表明C12A7空心阴极放电时，发射体表面会因高温产生球状凸起，在不当条件下工作时这些球形粒簇易过热熔融，严重时将导致发射体软化变形，导致阴极失效。

（2）XRD结果表明温度过高时发射体也发生分解反应，生成不利于热电子逸出的C3A和CA，造成空心阴极性能退化。

（3）当工质气体杂质含量过高或系统漏气时，C12A7笼腔内的电子在高温下会被氧原子取代生成C12A7氧化物，且无法通过加热或离子轰击清除，导致阴极彻底失去电子发射能力。

C12A7发射体虽有着较低的工作温度，但材料本身对温度敏感，易过热发生退化和失效，发射体温度的控制对于进一步提高C12A7空心阴极的性能与寿命十分重要。

致　谢：感谢装备预研航天科技联合基金的资助。

参考文献

[1] Pierre J F. Electric Propulsion: A Key to Success in the Satellite Market[J]. *Air & Space Europe*, 1999, 1(5): 21-22.

[2] 郭　宁，唐福俊，李文峰，等. 空间用空心阴极研究进展[J]. 推进技术，2012，33(1)：155-160.（GUO Ning, TANG Fu-jun, LI Wen-feng, et al. Advances in Spaceborne Hollow Cathode[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2012, 33(1): 155-160.）

[3] 李文博，胡俊锋，孙　昊，等. 电推进空心阴极热子的寿命评估研究[J]. 推进技术，2017，38(9)：2146-2151.（LI Wen-bo, HU Jun-feng, SUN Hao, et al. Research on Life Assessment of Electric Propulsion Hollow Cathode Heater[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2017, 38(9): 2146-2151.）

[4] Lev D R, Mikellides, Pedrini, et al. Recent Progress in Research and Development of Hollow Cathodes for Electric Propulsion[J]. *Plasma Physics*, 2019, 3(6).

[5] Matsuishi S, Toda Y, Miyakawa M, et al. High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^-)$[J]. *Science*, 2003, 301(5633): 607-615.

[6] Kim S W, Toda Y, Hayashi K, et al. Synthesis of a Room Temperature Stable $12CaO\cdot7Al_2O_3$ Electride from the Melt and Its Application as an Electron Field Emitter [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(7).

[7] Rand L, Williams J, Hoyt R. Hollow Cathode with Electride Insert[C]. *San Diego*: *Proceedings of the AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2011.

[8] McDonald M, Caruso N R. Ignition and Early Operating Characteristics of a Low-Current C12A7 Hollow Cathode [R]. *IEPC*-2017-253/*ISTS*, 2017.

[9] Drobny C, Wulfkuhler J P, Tajmar M. Development of a C12A7 Electride Hollow Cathode and Joint Operation with a Plasma Thruster[C]. *Vienna*: 36*th International*

Electric Propulsion Conference, 2019.
[10] Rand L P, Williams J D. A Calcium Aluminate Electride Hollow Cathode[J]. *Plasma Ence, IEEE Transactions on*, 2015, 43(1).
[11] Li F, Zhang X, Liu H, et al. In Situ Synthesis of $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^-)$ Electride Ceramic from C12A7+C3A Mixture Precursor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(3): 884-888.
[12] 初彦峰. 七铝酸十二钙阴极放电优化及耐氧化特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
[13] Zhang X, Feng Q, Zhao J, et al. Sr-Doping Enhanced Electrical Transport and Thermionic Emission of Single Crystal $12CaO\cdot 7Al_2O_3$Electride [J]. *Current Applied Physics*, 2020, 20(1): 96-101.
[14] 陈 洁, 张 忻, 刘洪亮, 等. 七铝酸十二钙电子化合物研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13).
[15] Hua Z, Wang P, Xu Z, et al. Experimental Characterization of the C12A7 Hollow Cathode and Its Joint Operation with a Low-Power Hall Thruster[J]. *Vacuum*, 2021, 192(11).
[16] Drobny C, Wulfkuhler J P, Watzig K, et al. Endurance Test of a Hollow Cathode Using the Emitter Material C12A7 Electride[DB/OL]. *https*: *www.researchgate.net/publication*/351051549, 2021.
[17] Bock D, Drobny C, Laufer P, et al. Development and Testing of Electric Propulsion Systems at TU Dresden [C]. *Atlanta*: 52*nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 2016.

（编辑:梅 瑛）