

ВИБІР МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕРМОКАТОДНИХ ПРИСТРОЇВ

Тетяна Валеріївна Носова

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0855-568X>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро

Стелла Ігорівна Мамчур

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8146-8849>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро

Вступ

Термін служби термокатодів визначається характером взаємодії гексабориду лантану з металом підкладки. Отже, практичний інтерес становлять дослідження впливу бар'єрних шарів для запобігання взаємодії гексабориду лантану з металом струмопідводу [1].

Щільність струму емісії під час роботи в стаціонарному режимі становить 2...5 А/см², в імпульсному режимі - 10...15 А/см² і ресурс роботи становить для таких катодів 150...1000 год.

Таким чином, можна сказати, що підвищення надійності катодного пристрою з гексаборідом лантану може бути забезпечено розробкою стійкого бар'єрного шару, причому в цьому разі необхідне детальне дослідження взаємодії всіх компонентів бар'єрних композицій з гексаборідом лантану та металевою основою в період виготовлення та в процесі експлуатації катода.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Труднощі застосування гексабориду лантану як катодного матеріалу пов'язані з недостатньо добре розробленою технологією. До застосовуваних методів належать напилення на металеву підкладку. Ця технологія дає змогу отримувати катода великих розмірів, але під час експлуатації плазмових покриттів відбувається швидке спрацьовування катода у зв'язку з низькою міцністю зчеплення [2]. Безпосереднє нанесення гексабориду лантану на підкладку, що задає форму поверхні, яка емітує, призводить до взаємодії матеріалів при робочій температурі та утворення бориду металу. У результаті покриття відшаровується.

Метою цієї роботи є запобігання процесу руйнування шляхом вибору матеріалу проміжної прокладки, який унеможливить або сповільнить процес взаємодії шарів, що контактують.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріалами дослідження є гексаборид лантану, який має високу температуру плавлення, хімічну інертність, низьку роботу виходу та високу щільність емісійного струму (табл. 1).

Таблиця 1 - Основні властивості гексабориду лантану

Властивості гексаборида лантану	Значення
Молекулярна маса	203,76
Вміст бору, %	31,83
Структура	кубічна
Густина рентгенівська, кг/м ³	4710
Густина піктрометрична, кг/м ³	4630
Теплоємність, кДж/град	0,574
Теплопровідність, кДж/м · сек · град	0,477...0,042
Температура плавлення, °С	2097- 2720
Робота виходу, В	2,55
Мікротвердість, МПа	27700...32500
Межа міцності при вигині, МПа	129

Як матеріал струмопідводу для з'єднання з гексаборидом лантану обрано ніобій. За температури вище 1200 °С у ніобію та його сплавів збільшується пластичність. Під час зварювання еміттера може статися втрата форми металевого елемента. Втрата форми гексабориду лантану не виникає. Як матеріал проміжного шару обрано титан, який утворює тугоплавкий борид (табл. 2).

Таблиця 2 - Параметри дифузії бору в титан

Фізичні властивості	Значення
Система	B→Ti
Температура, °С	800-1000
Образуюча фаза	TiB ₂
Температурна залежність коефіцієнта дифузії	4,8 · 10 ⁷
Енергія активації, Дж/моль	46928

Для дослідження мікроструктури та фазового складу застосовували: мікроструктурний метод дослідження, вимірювання мікротвердості, рентгенофазовий аналіз, мікрорентгеноспектральний аналіз.

Одним із перспективних способів з'єднання в катодному вузлі гексабориду лантану з металевим струмопідводом є спосіб дифузійного зварювання матеріалів у вакуумі. Перевага цього методу полягає в

тому, що всі параметри, які визначають утворення нероз'ємного з'єднання, можна регулювати окремо, що дає змогу керувати ступенем дифузійної взаємодії компонентів, а можливість введення проміжних композицій у вигляді прокладок і композиційних сполучень дає змогу створювати регульовані бар'єрні шари [3].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Встановлено, що найстійкішим бар'єрним шаром за високих температур є дибориди титану, було проведено дослідження з отримання зварних з'єднань гексабориду лантану з ніобієвим струмопідводом через прошарок із титану. Зразки гексабориду лантану і ніобію діаметром 10 мм і заввишки 10 мм зачищали по поверхні зварювання, між ними встановлювали прокладку з титанової фольги завтовшки 0,1 мм, і збірку поміщали в камеру установки для дифузійного зварювання. Режим зварювання $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1,5\text{ МПа}$, $\tau=2400\text{ с}$.

Мікрофотографія структури зварного з'єднання гексабориду лантану з ніобієм (рис. 1), отриманого через прокладку з чистого титану, свідчить, що після зварювання в дифузійній зоні утворюється кілька дифузійних шарів, які мають чітку межу розділу.



Рисунок 1 - Дифузійна зона з'єднання LaB_6 - Ti-Nb

З боку гексабориду лантану виникає:
- тонкий шар із мікротвердістю, що дорівнює твердості бориду титану;

- у другому шарі мікротвердість знижується, і за її значеннями видно, що фазовий склад шару, містить також деяку кількість твердого розчину. Далі розташовується шар значної ширини, в якому, ймовірно, відсутні бориди. Відзначається й відмінність мікроструктури в приконтатній зоні гексабориду лантану. Вона полягає у більш високій щільності цього шару і відсутності великих включень. Таким чином, на підставі мікроструктурних даних можна встановити наявність чотирьох дифузійних шарів, що утворилися під час зварювання.

Якісний мікрорентгеноспектральний аналіз, проведений скануванням електронним зондом на приладі МС-46 "Самеса" за маршрутом зміни мікротвердості, дав змогу визначити розподіл компонентів у титановій проміжній прокладці в процесі зварювання (рис. 2).

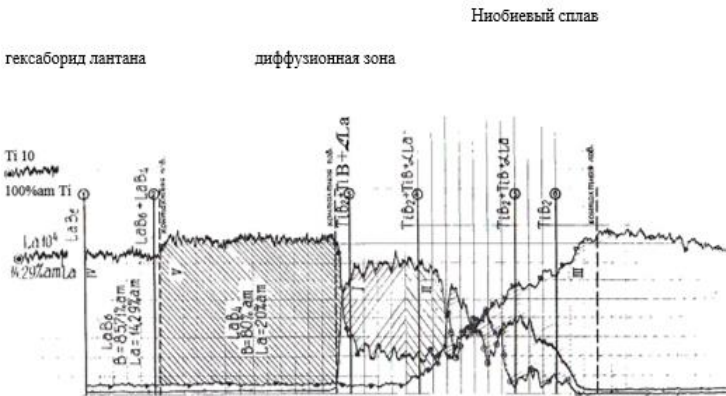


Рисунок 2 - Концентраційні криві сканування сполуки $\text{LaB}_6\text{-Ti-Nb}$ з пошаровим нанесенням поверхонь рентгенофазового аналізу

У титанову прошарку товщиною 0,1 мм у процесі зварювання дифундують одразу кілька компонентів - лантан, бор і ніобій. Концентраційні криві за ніобієм і лантаном змінюють кривизну від фону, що відповідає вихідному стану на всій ширині титанової прокладки. З цього випливає, що в процесі дифузійного зварювання згідно з обраним зварювальним режимом по всій товщині проміжної прокладки має місце дифузія з контактних компонентів. Аналізуючи характер концентраційних кривих за лантаном і ніобієм з урахуванням концентрації титану в дифузійній зоні, можна констатувати, що тут утворюються кілька сполук. У титані міститься підшар біля контактної поверхні гексабориду лантану завширшки 35 мкм, де формування фазового складу пов'язане з наявністю титану, лантану і ніобію. Ширина

цього шару становить 30 мкм, де утворення фазового складу пов'язане з наявністю титану, лантану і ніобію. У прошарку III, розташованому безпосередньо біля контактної поверхні ніобію, можна розрізнити ділянки з різкими рефlekсами по титану і лантану з плавною зміною концентрації ніобію. Ширина цього шару становить 30 мкм. Концентраційні криві за лантаном, титаном і ніобієм, що характеризують розподіл цих компонентів у зоні дифузійної взаємодії, не дають повної інформації про можливий її фазовий склад, оскільки тут невідомий розподіл бору.

Як зазначалося вище [3], дослідження твердофазних реакцій гексабориду лантану з тугоплавкими металами дало змогу встановити утворення боридів, зокрема й боридів титану. У зварних з'єднаннях гексабориду лантану з ніобієм через титан, отриманих дифузійним зварюванням у вакуумі, на кривих сканування електронним зондом також є ознаки, що свідчать про дифузію бору в титан.

Аналіз стану діаграми La-B дає змогу встановити, що в разі зменшення вмісту бору в гексабориді за межі області гомогенності в цій системі утворюється тетраборид лантану LaB_4 . Згідно з даними роботи [4] вміст лантану і бору в гексабориді і тетрабориді 14,29 % ат, 85,7 % ат і 20 % ат, 80 % ат відповідно. Тому можна вважати, що приповерхневий шар гексабориду лантану після зварювання, що має вищий, ніж в основі, вміст лантану, є шаром тетрабориду, а зменшення вмісту бору пов'язане з його дифузією в титан. Ширина цього шару - 65 мкм. Як видно з порівняння концентрацій за бором в гексабориді та тетрабориді, вона перебуває біля нижньої межі зони гомогенності, і утворення в приповерхневому шарі тетрабориду є цілком вірогідним [5].

Схема можливого фазового складу дифузійних зон після зварювання складатиметься з діаграм стану La-B, B-Ti-Nb, орієнтованих відповідно до розташування матеріалів у зварному з'єднанні. Поверхні зварювання LaB_6 -Ti і Ti-Nb на схемі збігатимуться з всіма температур, тому як при температурі зварювання, так і за подальшого охолодження можна охарактеризувати фазовий склад дифузійних зон [6]. Оскільки встановлено, що компонентом, який дифундує в титан, є бор, то в дифузійній приконтатній зоні титанової прокладки може утворитися шар суміші фаз $TiB+TiB_2$, а з боку поверхні зварювання ніобію з титаном - суміші твердих розчинів.

Ідентифікація фаз, що утворилися в дифузійній зоні під час зварювання за зазначеною схемою, вельми приблизна, оскільки на ній можна вказати лише фази дифузійної взаємодії двох компонентів [7]. Аналіз концентраційних кривих у дифузійній зоні показує, що на всій товщині проміжної прокладки титану має місце дифузійна взаємодія

принаймні трьох компонентів. З боку гексабориду лантану - бору і лантану в титан, а з боку ніобію - ніобію в титан. Орієнтуючись на реперні мітки, нанесені на поверхню мікрошліфа відбитками мікротвердості, був проведений рентгенофазовий аналіз з послідовним зішліфовуванням з боку ніобію. Розташування ліній, що показують рівень рентгенофазового аналізу в дифузійній зоні на концентраційних кривих, дає змогу з'ясувати характер концентраційних рефлексів, що знаходяться в дифузійній зоні [8, 9]. Із результатів рентгенофазового аналізу в об'ємах дифузійної зони з рефlekсами концентраційних кривих видно, що найактивнішим дифузійним елементом є бор. Про це свідчить той факт, що бориди титану виявлено на рівні дифузійної зони III. Розподіл бору, що дифундує з гексабориду лантану в титан, відбувається дуже інтенсивно, бо утворення боридів титану TiB і TiB_2 вимагає значних концентрацій. Відповідно до цієї дифузії в приконтakтному шарі гексабориду лантану утворюється тетраборид LaB_4 (зона У). Ознакою фазового переходу $LaB_6 \rightarrow LaB_4$ на концентраційній кривій сканування є підвищений та сталий вміст лантану, що відповідає стехіометрії тетрабориду. Оцінка порушення приконтakтної зони гексабориду за її протяжністю на концентраційній кривій лантану залежно від параметрів зварювання дає можливість оцінити ефективність застосування бар'єрних композицій У титановій проміжній прокладці на всю її товщину під час зварювання дифундує також і лантан.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що при дифузійному зварюванні у вакуумі гексабориду лантану з ніобієм через проміжну прокладку з титану дифузійна зона локалізується в проміжній прокладці за рахунок дифузії до неї бору, лантану і ніобію.

2. Для вивчення зв'язку мікроструктури дифузійної зони сполуки $LaB_6 - Ti-Nb$ з термостійкістю складено схему фізичних методів дослідження.

3. На концентраційних кривих сканування встановлено графічні рефлекси фаз, що утворюються.

4. Встановлено, що зварювання з'єднання відбувається за рахунок дифузії бору, лантану і ніобію в проміжну прокладку титану з утворенням боридів і твердих розчинів.

5. Запропоновано оптимальні режими дифузійного зварювання, які дозволяють отримати мікроструктуру перехідної зони, що забезпечує тривалу термостійкість термодатоду.

ПОСИЛАННЯ

1. Дифузійне зварювання у вакуумі жароміцного сплаву на нікелевій основі / Л. В. Петрушинець та ін. // Технічні науки та технології. - 2017. - № 3 (9). - С. 63–71. <https://ir.stu.cn.ua/123456789/15789>
2. Дифузійне зварювання з керованим напружено-деформованим станом і модифікування поверхонь з'єднання / Квасницький В. В. автореферат дис. ... канд. техн. наук. 2010. 15 с. <https://ela.kpi.ua/handl/123456789/1297>
3. Особливості дифузійного зварювання у вакуумі інтерметалідного сплаву на основі γ -TiAl / Харченко Г.К., Фальченко Ю.В. // Вісник Чернігівського державного технологічного університету, серія Технічні науки, вип.3. – 2013. С. 141-145.
4. Вплив параметрів зварювання на робочі характеристики термокатодів / Санін А. Ф., Джур Є. О., Мамчур С. І., Носова Т. В. // Вісник ДНУ. Дніпро. Ліра. №1. 2020. С.51-55. DOI: 10.15421/452012
5. Дослідження фазоутворення після дифузійного зварювання у вакуумі з'єднання нікель-ніобій / Санін А. Ф., Мамчур І. О. // XXVII Міжнародний Конгрес двигунобудівників, ХАІ. – Херсон, 2022.- С.113-116. Doi: 10.32620/akt.2022.4sup1.15
6. Дифузійне зварювання у вакуумі - [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <http://poznayka.org/s88177t1.html>
7. Шляхи підвищення продуктивності процесу дифузійного зварювання у вакуумі - [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <https://cyberleninka.ru/article/n/puti-povysheniya-pr>
8. Дослідження фазового складу та протяжності дифузійних слоїв з'єднання LaB6-Zr-Nb / Санін А.Ф., Мамчур І.О. // IV Міжнародна конференція «Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід». - м. Гельсінкі, Фінляндія, 2021. – С. 164-167.
9. Фазоутворення в дифузійній зоні титан-платина / Санін А. Ф., Джур Є. О., Мамчур С. І, Мамчур І. О., Носова Т. В. // Металознавство та термічна обробка металів №1 (96), ПДАБА. - Дніпро, 2022. - С. 40-43. <http://mtom.pgasa.dp.ua/article/view/258274>