

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Мірошніченко Ліна Олегівна

УДК 621.762.5

ЗАКОНОМІРНОСТІ СПІКАННЯ ГЕКСАБОРИДІВ РЗМ І РОЗРОБКА
ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЕМІТЕРІВ

Спеціальність 05.16.06 - Порошкова металургія і
композиційні матеріали

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ 1993

№ 27.041

Робота виконана у Київському політехнічному інституті

- Науковий керівник - кандидат технічних наук,
доцент В. В. Морозов
- Офіційні опоненти - член-кор. АН України,
доктор технічних наук,
професор В. П. Бондаренко
- кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Є. М. Дудник

Ведуча організація - НВІ "Оріон"

Захист дисертації відбудеться 19 квітня 1993 р. на засіданні спеціалізованої ради К 068.14.09 Київського політехнічного інституту за адресою 262056, м. Київ, пр. Черемоги, 37, КПІ, ІФФ.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці інституту. Ваш відгук, завірений гербовою печаткою, просимо висилати за вказаною адресою.

Автореферат розісланий 19 березня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради - к. т. н., доцент
В. М. Писаренко

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00803293 (P)

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

А Н О Т А Ц І Я

Мета роботи. Реалізація фізико-хімічних принципів формування структури емісійних матеріалів на основі сплавів гексаборидів РЗМ шляхом зміни хімічного складу і технологічних факторів та створення ефективних емітерів електронів для електронно-променевих пристроїв.

Для реалізації поставленої мета у роботі вирішені такі задачі:

- 1) проведення термодинамічних розрахунків імовірності проходження реакції спільного боротермічного одержання сплавів систем LaB_6-MeB_6 (де Me - Ce, Pr, Nd);
- 2) дослідження вихідних характеристик отриманих порошків сплавів $La_{1-x}Me_xB_6$, де Me - Ce, Pr, Nd; x - 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1;
- 3) дослідження залежності ущільнення пресовок і формування структури сплавів під час спікання;
- 4) проведення порівняльних досліджень процесів спікання сплавів і сумішей гексаборидів систем LaB_6-MeB_6 (де Me - Ce, Pr, Nd);
- 5) проведення дослідження властивостей опечених сплавів систем LaB_6-MeB_6 (де Me - Ce, Pr, Nd).

Основні подожження, що виносяться на захист:

- 1) результати розрахунків термодинамічних імовірностей проходження реакцій спільного боротермічного отримання сплавів гексаборидів РЗМ;
- 2) закономірності впливу технологічних факторів та хімічного складу сплавів гексаборидів РЗМ на формування їх структури і властивостей;
- 3) результати порівняльного аналізу спікання пресовок з порошків сплавів і сумішей гексаборидів РЗМ;
- 4) результати дослідження термоемісійних, електрофізичних та механічних властивостей сплавів гексаборидів РЗМ;
- 5) ряд складів матеріалів катодів, призначених для роботи в електронно-променевих пристроях.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основними достоїнствами катодів із гексаборида лантана, що дозволяють широко застосовувати їх в електронній техніці є: 1) здатність зберігати емісійні властивості при

низькому вакуумі в умовах інтенсивного іонного бомбардування; 2) високі експлуатаційні характеристики. Однак, суттєвим недоліком цього матеріалу є відносно високі робоча температура (1870 К) і температура спікання. Створення сплавів на основі гексаборида лантану дозволяє зменшити їх і зберегти всі інші достоїнства матеріалу. Інтерес тут викликають сплави на основі гексаборидів рідкоземельних металів, які утворюють неперервні ряди твердих розчинів заміщення.

Проведений аналіз літератури показав, що більшість робіт присвячена вивченню умов отримання вищевказаних сплавів, а також дослідженню їх фізичних і технологічних властивостей. Фактично відсутні роботи по дослідженню процесів, що відбуваються при спіканні даних сплавів. Тому великий інтерес являє собою вивчення механізму та рушійних сил спікання сплавів гексаборидів РЗМ, а також вивчення їх технологічних та фізичних властивостей.

Наукова новизна. У процесі виконання роботи вперше:

- проведено термодинамічні розрахунки імовірності проходження реакцій спільного боротермічного отримання сплавів $La_{1-x}Me_xB_6$, де Me - Ce, Pr, Nd; x - 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1, результати якого використані при виборі температурних режимів відновлення;

- проведено комплексні дослідження процесів спікання сплавів і сумішей гексаборидів систем LaB_6-MeB_6 , де Me - Ce, Pr, Nd, що складаються з: дослідження кінетики спікання; та впливу змін технологічних факторів (температури спікання і часу ізотермічної витримки), а також складу компонентів на процеси ущільнення пресовок і формування структури і властивостей сплавів, порівняння процесів спікання пресовок із порошків сплавів і сумішей гексаборидів РЗМ.

Виявлено немонотонну концентраційну залежність усадки сплавів, яка пояснюється різним ступенем дефектності металічних підґрат.

- вивчено властивості сплавів і надані рекомендації що до їх використання в залежності від умов експлуатації. Показано, що оптимальне поєднання функціональних властивостей реалізується для сплавів складу $La_{0.2}Ce_{0.8}B_6$, $La_{0.4}Pr_{0.6}B_6$ та $La_{0.4}Nd_{0.6}B_6$.

Практична цінність та реалізація результатів роботи. Розроблені спечені матеріали та технологія виготовлення з них катодів для сильноточових прискорювачів та інших електронних пристроїв, які використовують потужні електронні пучки.

Технологія, розроблена що до серійного вітчизняного обладнан-

ня, відрізняється від промислової меншими витратами електроенергії (30%).

Виготовлено і випробувано дослідну партію катодів на підприємстві п/с А-7094.

Ресурс катодів в 1.5-2.5 рази перевищує ресурс катодів спечених з чистого гексабориду лантана.

Апробація роботи. Основні матеріали дисертації докладені та обговорені на IX Республіканській конференції з порошкової металургії (м. Донецьк, 1988р.); Всесоюзному семінарі "Методи отримання, фізико-хімічні властивості і застосування боридів і сплавів на їх основі" (м. Черкаси, 1989р.); XV Міжнародній конференції молодих вчених "Отримання, властивості, застосування надтвердих матеріалів" (м. Київ, 1990р.); регіональній конференції молодих вчених і спеціалістів наукових організацій і підприємств "Сучасні матеріали у машинобудуванні" (м. Перм, 1990р.); конференції молодих вчених "Сучасні проблеми порошкової металургії, кераміки і композиційних матеріалів" (м. Київ, 1990р.); XVI Міжнародній конференції молодих вчених "Отримання, властивості і застосування надтвердих матеріалів" (м. Київ, 1991р.); VII Всесоюзній конференції з порошкової металургії (м. Київ, 1991р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 друкованих робіт.

Об'єм дисертації. Дисертаційна робота викладена на 121 сторінках машинописного тексту і складається із вступу, п'яти глав, висновків та додатку. Включає 23 таблиці, 86 рисунків. Список літератури вміщує 119 назв робіт.

З М І С Т Р О В О Т И

Вступ присвячено загальній характеристиці роботи. Обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи, викладено основні наукові результати та положення, що захищаються.

У першій главі розглянуто сучасний стан питання принципів створення матеріалів для ефективних катодів. Завдяки високій стійкості до іонного бомбардування і здатності зберігати в умовах низького вакууму високі експлуатаційні характеристики, широке застосування в електронній техніці знаходять катоди з гексабориду лантана. Хоча, даний матеріал має досить високу робочу температуру (1870 К). Одним із шляхів її зниження при збереженні всіх інших

переваг матеріалу являється створення сплавів на його основі.

Порівняння фізичних і технологічних характеристик різних сплавів показало, що найбільш доцільно використовувати гомофазні сплави на основі гексаборидів рідкоземельних металів.

Для отримання гексаборидів РЗМ та сплавів на їх основі використовується цілий ряд способів - від синтезу з елементів до плазмохімічного методу. Однак ці способи або малопродуктивні, або отримуваний матеріал забруднений різними домішками.

Докладні дослідження, виконані Бондаренком В. П., дозволяють виділити спосіб боротермічного відновлення як найбільш прийнятний для отримання чистих сплавів, склад яких можна коректувати вихідною шихтою.

Спикання пресовок з вихідних матеріалів на основі гексаборидів РЗМ має особливості, пов'язані з високою пружністю парів компонентів.

На основі проведених теоретичних досліджень в заключній частині глави сформульовано мету роботи і основні задачі досліджень.

В другій главі знаходиться опис обладнання, пристроїв та методик, що використовувались для досліджень.

Вихідною сировиною для отримання порошків гексаборидів лантана, церія, празеодима, неодима та їх твердих розчинів служили промислові порошки окису лантана (III) марки "Л-1" (ТУ N 96-59), окису церія (IV) марки "ЦеО-СС" (ТУ 48-4-185-72), ундекаокису гексапразеодима марки "ПРОК-1" (ТУ 48-4-322-76), окису неодима (III) марки "НОК-1" (ТУ 05-37-67) і бора аморфного марки "Б-99А" (ТУ 6-02-585-75). Для приготування сумілі гексаборидів використовувався також порошок гексаборида лантана марки "Ч" (ТУ 6-09-03-8-75).

Для боротермічного відновлення було використано піч типу СВВЛ-1.2,5/25М04. Отримані брикети подрібнювались і порошок просівався через сітку N 004.

Питома поверхня вихідних порошків визначалась методом адсорбції повітря на установці А. Л. Клячко-Гурвича.

Визначення форми і розмірів частин порошків було проведено з допомогою електронномікроскопічних зображень, отриманих на електронному мікроскопі CamScan.

Дослідження кінетики спикання було проведено компараторним методом, що складається з вимірювання за допомогою катетометра КМ-8 місцезнаходження поміток на аразку через оптичні канали в колпачковій вакуумній печі. Температура вимірювалась пірометром ЛОП-72.

Спикання спресованих зразків було проведено в печі СНВЛ-1.2,5/25-И1-1Р00. Температура спикання контролювалась пірометром "Промінь".

Фотографії мікроструктур (поверхні та крихкого зламу) були отримані на оптичному мікроскопі НЕОРНОТ-21 та електронних мікроскопах CamScan і TESLA.

Рентгенівський аналіз було проведено для ідентифікації фаза, визначення параметру ґратки і кінетики сплавотворення у процесі спикання на дифрактометрах ДРОН-2.0 і ДРОН-3М з $Cu_{K\alpha_1}$ - випромінюванням.

Локальний якісний аналіз фазових складових сплава було проведено за допомогою рентгенівського мікроаналізатора "LINK-860".

Хімічний аналіз був виконаний у Всесоюзному науково-дослідному інституті матеріалів електронної техніки, м. Калуга.

Для вимірювання питомого електроопору було застосовано установку зібрану за компенсаційною схемою.

Визначення мікротвердості та коефіцієнта тріщиностійкості було проведено з допомогою мікротвердоміра типу ПМТ-3.

Робота виходу електрона досліджуваних сплавів визначалась методом повного току. Досліджуваний зразок діаметром 8 мм і висотою 1.5 мм після підготовки емісійної поверхні (шліфування з наступною промивкою) розміщувався у ґнізді багатомісної обойми, яка дозволяє проводити вимірювання термоемісійних характеристик зразків в ідентичних умовах. Температура зразка вимірювалась пірометром ЛОП-72. Густина струму емісії вимірювалась в імпульсному режимі. Всі зразки перед зняттям вольт-амперних характеристик проходили в камері установки термообробку, режим якої відпрацьовувався для кожного сплаву. Після активаційного нагріву і витримки температура емітера знижувалась до потрібної і знімались вольт-амперні характеристики при даній температурі.

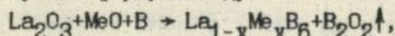
Вибрана методика вимірювання роботи виходу складається з виміру наступних параметрів: анодної напруги; струму емісії; електродного проміжку; площі, в якій знімався струм емісії та температура емітера.

Стабільність емісійних параметрів вивчалась для сплавів, що мають мінімальну роботу виходу електрона. Емісійні характеристики знімались при постійній температурі (1873 К) у часі.

Отримані результати оброблялися методом математичної статистики, регресивного аналізу і математичної теорії експерименту.

Третя глава присвячена дослідженню умов отримання сплавів гексаборидів РЗМ.

Із розрахунку термодинамічної імовірності проходження реакцій боротермічного відновлення чистих окисів РЗМ, який був проведено в роботі Бондаренка В. П. випливає, що отримання гексаборидів можливе вже при температурі 1400 К, якщо тиск у печі складає $3.2 \cdot 10^{-1}$ Па. Даний процес супроводжується виділенням субокису бора B_2O_2 , а не борного ангідрида B_2O_3 . Тому вихідною для розрахунків термодинамічної імовірності проходження реакції спільного відновлення суміші оксидів РЗМ служила формула виду:



де $MeO - CeO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3$;
 $x - 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.$

Розрахунок теплових ефектів реакцій, відповідних вимірів ентропій, вільної енергії Гіббса і сталих рівноваги здійснювали за допомогою оригінальної програми на мові БЕЙСІК та ЕОМ "Електроніка - МС 04014". Він показав, що при даних умовах реакції спільного боротермічного відновлення імовірні, так як супроводжуються зменшенням вільної енергії Гіббса.

Порошки вихідних боридів, а також їх сплави були отримані шляхом подрібнення брикетів, отриманих відновленням у вакуумі при температурі 1973 К і часу ізотермічної витримки 60 хвилин.

Рентгенофаазовий аналіз підтвердив утворення твердих розчинів на основі гексаборидів. Розрахунок параметра ґратки показав деяке відхилення експериментальних значень від кривої Вегарда.

Питома поверхня порошоків складала $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Порівняння середнього розміру частинок, отриманого перерахунком з формули

$$d = 6 / (S \cdot \rho),$$

де S - питома поверхня,

ρ - питома вага,

із врахованими по електронномікроскопічним зображенням показало добре погодження. Середній розмір частинок склав 1.5-2.5 мкм. Питома вага частин даного розміру складала 50-55%. Частинки мають круглясту форму і шерстку, уступчасту поверхню. Однак, зустрічаються частинки правильної геометричної форми.

Четверта глава роботи присвячена дослідженню процесів ущільнення пресовок і формування структури сплавів і сумішей гексаборидів при спіканні.

Кінетичні криві лінійної усадки сплавів і сумішей, зняті при температурі 1900°C, різняться як якісно, так і кількісно. Для сумішей максимальне значення лінійної усадки не досягає 3%, для сплавів - перевищує 13%, що свідчить про більшу активність порошків сплавів. Це, видимо, пов'язано з тим, що поряд з процесами ущільнення пресовок із сумішей порошків під час спікання проходять енергетично більш сильні процеси гомогенізації складу. При цьому швидкість дифузії через безліч різнорідних міжчасткових контактів різна, що призводить не тільки до утворення ділянок з різною щільністю, але й до загального зниження щільності у всьому об'ємі, а також до зростання вразків. Даний ефект спостерігається на кінетичних залежностях лінійної усадки під час спікання пресовок із сумішей порошків (рис. 1б). Збільшення кількості гексабориду лантана у суміші супроводжується більшим зростанням пресовок і більш тривалим часом гомогенізації.

При спіканні вразків з порошків сплавів збільшення кількості гексабориду лантана супроводжується, навпроти, більш інтенсивним ущільненням пресовок (рис. 1а). Однак, склад сплавів, що активно спікаються відрізняється для систем $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-PrB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$.

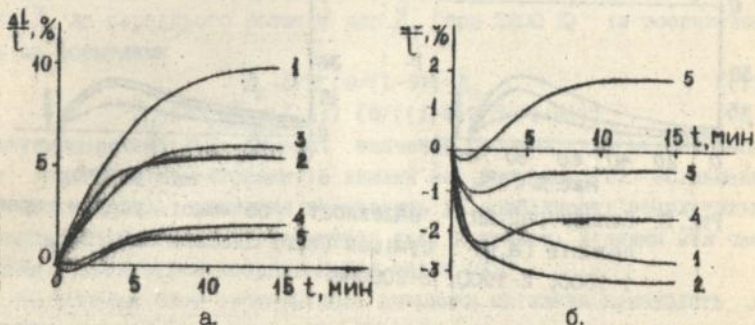


Рис. 1. Часові залежності лінійної усадки вразків сплавів (а) і сумішей (б) системі $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$: 1-20% NdB_6 ; 2-40% NdB_6 ; 3- 60% NdB_6 ; 4-80% NdB_6 ; 5-100% NdB_6 .

Підвищення температури спікання у ряді 1800, 1900 і 2000°C, а також збільшення часу ізотермічної витримки в ряді 15, 30 і 60 хвилин інтенсифікують процеси спікання як для сплавів, так і для сумішей.

Зміна концентрації компонентів по рівному позначається при спіканні сплавів і сумішей, а також для пресовок різних систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_6$. При спіканні з порошоків сплавів наявність другого гексабориду (CeB_6 , PrB_6 , NdB_6) різко інтенсифікує процес (рис. 2а, б). Однак, максимум інтенсивності відповідає різним складам в системах $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-PrB}_6$ та $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$. В системі $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$ ці сплави в змістом гексабориду церія 20 і 80 мас. % (надлишок бору в них складає 3%, що за даних умов спікання не може суттєво впливати на зміну об'ємної усадки). Таку активність сплавів можна пояснити великою дефектністю підгратки металу, що було визначено нейтронграфічним аналізом. Найбільшу кількість вакансій (12%) було зафіксовано для сплаву $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{B}_6$. Мабуть, в досліджуваному твердому розчині під час заміни атомів церію на більші за розміром атоми лантана з'являються вакансії металів, як одна з можливостей компенсувати напруження, що виникли в ґратці.

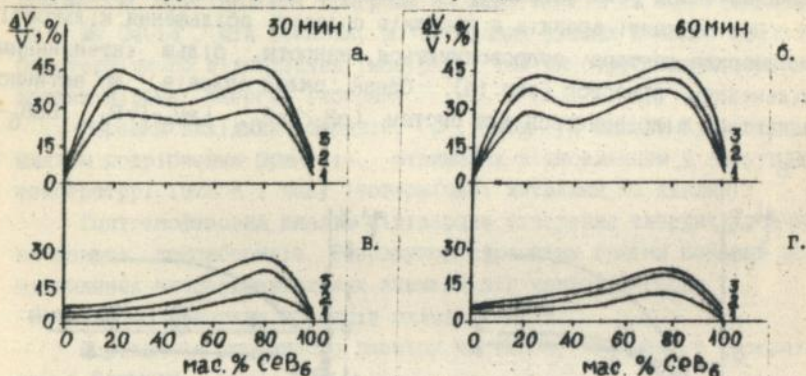


Рис. 2. Концентраційні залежності об'ємної усадки зразків сплавів (а, б) і сумішей (в, г) системи $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$: 1-1800; 2-1900; 3-2000°C.

Аналогічні екстремальні концентраційні залежності усадки - криві з максимумом - спостерігались при спіканні металічних систем залізо-хром, залізо-паладій, вольфрам-молібден. При цьому вони добре угаджувались з максимумами на концентраційних залежностях коефіцієнтів гетеро- і самодифузії компонентів сплавів.

Екстремальний характер концентраційної зміни кількості вакансій, вірогідно, обумовлює максимум на концентраційній залежності коефіцієнтів гетеродифузії металів сплавів $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$. А та-

кож максимуми на концентраційних залежностях енергії активації усадки даних сплавів.

Закономірності механізму дифузії в тугоплавких сполуках, які мають каркасну структуру, в літературі не розглядались. Порівняти отримані результати енергії активації усадки можливо лише з параметрами дифузії бора в гексабориді лантана, розрахованими за результатами температурної залежності глибини проникнення бора в монокристал. Енергія активації дифузії при цьому склала 250 кДж/моль, що задовільно співпадає з отриманими результатами енергії активації спікання вихідних гексаборидів. Отримані результати дозволяють припустити наявність дефектних структур і в сплавах систем $\text{LaB}_6\text{-PrB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$. До тогож, найбільшу дефектність мають сплави еквімолярного складу.

Металографічне вивчення травлених шліфів спечених зразків показало, що сплави з найбільшою щільністю мають дуже крупні зерна з характерною для гексаборидів формою. Більшість пор мають сферичну, замкнену форму.

Гістограми розподілу показують, що середній розмір зерен для більшості складів сплавів після спікання більше, ніж у вихідних порошків.

Порівняння експериментального відношення середнього розміру зерен \bar{D}_z до середнього розміру пор \bar{D}_p (при 2200 К) із розрахованими за формулами

$$\bar{D}_p = 2/3 \cdot (\theta / (1 - \theta)) \cdot \bar{D}_z \quad (1)$$

$$\bar{D}_p = 4/3 \cdot (R_v / (Z - 1)) \cdot (\theta / ((1 - \theta) 2/3 - (1 - \theta))) \quad (2)$$

показує, що найбільш близькі значення отримані для мінімального часу ізотермічної витримки 15 хвилин за формулою (2). Збільшення часу ізотермічної витримки призводить до розбіжності результатів, що закономірно, так як утворюються нові контактні ділянки між частинками і змінюється координаційне число (Z).

Збільшення часу ізотермічної витримки спікання призводить до зменшення поровитості пресовок. Для сплавів процес іде інтенсивніше і основне ущільнення спостерігається в перші 15 хвилин. Збільшення часу ізотермічної витримки або стабілізує процес ущільнення, або призводить до невеликого збільшення поровитості. Дане явище, мабуть, викликане тим, що компоненти сплаву мають високу пружність пари і інтенсивно випаровуються з поверхні, створюючи підвищену поровитість у переферійній зоні зразка. Дані припущення підтверджуються металографічним аналізом діаметрального перерізу пре-

совки після спікання.

Фрактограми аламів показують, що розміри зерен крайової області менші, ніж розміри зерен центральної області. Розміри площі контактів, не перевищують розміри частин, у зв'язку з цим руйнування відбувається між частинками. У центральній частині, де розміри площі контактів більше розміра частинок, спостерігаються ділянки внутрішньозеренного руйнування. Переферійна область відрізняється від центральної не тільки за структурою, але й за складом, що підтверджено мікрорентгеноспектральним аналізом. У переферійній зоні спостерігається зменшення кількості другого металу (Ce, Pr, Nd). Їх переважне винесення з поверхні зразка під час спікання обумовлене низькою енергією активації при випаровуванні.

Зменшення кількості речовини під час спікання підтверджується також концентраційними залежностями аміни маси. Найбільші збитки спостерігаються для зразків системи $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$, що обумовлено додатковим випаровуванням надлишкового бору.

Різниця центральної і переферійної областей за структурою і складом зберігається незалежно від температури спікання і часу ізотермічної витримки.

Зразки із порошків сумішей гексаборидів ущільнюються менш активно і більш монотонно (рис. 2в, г). У даному випадку процеси усадки лімітуються дифузійними процесами гомогенізації складу суміші. В системі $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$ різниця швидкостей дифузії через різні міжчасткові контакти настільки велика, що призводить до зростання пресовок. Збільшення часу ізотермічної витримки супроводжується усадкою пресовок за рахунок дифузійного вирівнювання концентрації атомів рівних компонентів.

Дослідження порошків гексаборидів церія, празеодима і неодима з запресованими в них монокристалами гексабориду лантана, спечених при температурі 2273 К і часі ізотермічної витримки 60 хвилин показали, що для CeB_6 і PrB_6 переважає дифузія церія і празеодима в лантан. Глибина зони проникнення досягає 5-7 мкм і межа зони гексаборидів церію і празеодима має підвищену поровистість. У контактній парі $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$ на гексабориді лантана дифузійної зони не знайдено, що дозволяє припустити переважну дифузію атомів лантана в гексаборид неодима.

П'ята глава дисертації присвячена вивченню фізичних і технологічних властивостей сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_6$.

Термоемісійні властивості досліджувались на зразках сплавів,

що були спечені при температурі 2273 К і часу ізотермічної витримки 60 хвилин. Рівниця даних властивостей індивідуальних гексаборидів лантана, церія, празеодима і неодима (таблиця), а також підвищення ефективної роботи виходу електрона при додатку 20 мас. % MeB_6 ($\text{Me}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) можна пояснити тим, що малі, в порівнянні з атомами лантана, донорна здатність і геометричні розміри атомів церія, празеодима та неодима обумовлюють невелику величину стрибка електричного потенціала у дипольному шарі емітера, і, як наслідок, більш високі значення роботи виходу електрона $\text{CeB}_6, \text{PrB}_6, \text{NdB}_6$ у порівнянні з такою для гексаборида лантана.

Таблиця.

Емісійні характеристики сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_6$ ($\text{Me}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Склад	Температурний інтервал, К	$\varphi_T - \varphi_0 + d\varphi/dT \cdot T, \text{ eB}$	Ефективна робота виходу при $T=1700 \text{ K}, \text{ eB}$
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_6$	1600-1950	$3.21 + 2.29 \cdot 10^{-4} T$	2.82
$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{B}_6$	1620-1910	$2.46 + 1.38 \cdot 10^{-4} T$	2.69
$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{B}_6$	1580-1890	$2.36 + 1.56 \cdot 10^{-4} T$	2.63
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$	1610-1920	$2.54 + 3.23 \cdot 10^{-5} T$	2.59
CeB_6	1600-1890	$2.51 + 1.72 \cdot 10^{-4} T$	2.80
$\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{B}_6$	1580-1890	$2.46 + 1.29 \cdot 10^{-4} T$	2.68
$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{B}_6$	1600-1900	$2.49 + 1.00 \cdot 10^{-4} T$	2.66
$\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{B}_6$	1580-1900	$2.42 + 1.25 \cdot 10^{-4} T$	2.64
$\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{B}_6$	1610-1890	$2.31 + 2.50 \cdot 10^{-4} T$	2.73
PrB_6	1580-1920	$2.57 + 1.77 \cdot 10^{-4} T$	2.87
$\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{B}_6$	1590-1910	$2.40 + 1.88 \cdot 10^{-4} T$	2.72
$\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{B}_6$	1600-1900	$2.43 + 1.67 \cdot 10^{-4} T$	2.72
$\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{B}_6$	1580-1890	$2.55 + 6.45 \cdot 10^{-5} T$	2.66
$\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}\text{B}_6$	1580-1910	$2.38 + 1.82 \cdot 10^{-4} T$	2.69
NdB_6	1610-1900	$2.29 + 3.10 \cdot 10^{-4} T$	2.82
LaB_6	1570-1890	$2.55 + 6.25 \cdot 10^{-5} T$	2.66

Подальше збільшення концентрації CeB_6 призводить, як було ска-

зано вище, до утворення вакансій в металічній підґратці, що полегшує дифузію атомів металу, і, як наслідок, зменшує ефективну енергію виходу електрона.

Подібний механізм, мабуть, являється характерним і для сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-PrB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$.

Дослідження часових залежностей ефективної роботи виходу електрона при температурі 1873 К для сплавів складу $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$, $\text{La}_{0.4}\text{Pr}(\text{Nd})_{0.6}\text{B}_6$ показали, що для отримання стабільних емісійних характеристик потрібен час, який залежить від складу сплава.

Склад сплава із стабільною емісією відрізняється від вихідного.

Випробовування сплавів, що мають мінімальну роботу виходу в експериментальних установках Московського радіотехнічного інституту, показали збільшення щільності струму емісії в 1.5-1.7, а терміну служби - в 1.6-1.7 рази в порівнянні з промисловими гарячепресованими катодами з гексабориду лантана.

Дослідження питомого електроопору показали різницю для сплавів і сумішей систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_6$ (Me - Ce, Pr, Nd), як якісну, так і кількісну.

Для сплавів концентраційні залежності питомого електроопору монотонні, але не лінійні і добре співвідносяться в літературних даних. Додаток CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 збільшує значення питомого електроопору майже вдвічі. Максимальних значень досягають, як і для ефективної роботи виходу електрона, сплави складу $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{B}_6$, $\text{La}_{0.4}\text{Pr}(\text{Nd})_{0.6}\text{B}_6$.

Концентраційні залежності питомого електроопору для сумішей гексаборидів носять лінійний характер.

Зміна складу сплавів гексаборидів РЗМ має вплив і на їх механічні властивості - мікротвердість і тріщиностійкість. Концентраційні залежності H_{μ} і K_{10} (для зразків сплавів після спікання при $T=2000^\circ\text{C}$ і $t=60$ хвилин) мають немонотонний характер і добре узгоджуються між собою. Найбільше значення тріщиностійкості спостерігається для сплавів з найменшою поровитістю і найбільшим розміром зерна. Вплив розміра зерна на коефіцієнт тріщиностійкості відзначався в деяких роботах, однак, механізм даного явища залишається не достатньо в'ясованим.

Крім того, спостерігаються деякі зменшення значень тріщиностійкості із збільшенням температури спікання, що, вірогідно, пов'язано із зменшенням кількості дрібних пор, які перешкоджають

поширенню тріщин під час мікроіндентування.

Всі сплави систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_6$ мають тріщиностійкість вищу, ніж чистий гексаборид лантана, як гарячепресований ($K_{1c} \approx 1.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), так і для монокристалічний ($1.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Проведений термодинамічний розрахунок імовірності проходження реакції спільного боротермічного отримання сплавів $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{B}_6$, де Me - Ce, Pr, Nd; x - 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1, показав можливість протікання даних реакцій при температурі 1973 К. Для сплавів реакція йде інтенсивніше, ніж для чистих вихідних гексаборидів. В системах $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$ і $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$ збільшення кількості другого гексаборида призводить до більш інтенсивного зменшення вільної енергії Гіббса. В системі $\text{LaB}_6\text{-PrB}_6$, навпаки, інтенсифікує реакції боротермічного відновлення зменшення кількості другого гексаборида.

2. Встановлено, що порошки сплавів, отримані спільним боротермічним відновленням мають круглясту форму і нерівну, уступчасту поверхню. Однак, зустрічаються частинки, які мають форму, властиву кристалам гексаборидів РЗМ. Питома поверхня порошоків не перевищує $2 \text{ м}^2/\text{г}$. Середні розміри частинок, що були отримані металографічно і перерахунком з питомої поверхні, непогано узгоджуються і складають 1.5-2.5 мкм.

3. Кінетичні залежності при спіканні пресовок з порошоків сплавів і сумішей мають як якісні, так і кількісні відмінності. Пресовки з порошоків сплавів спікаються інтенсивніше, що пов'язано з меншими енергетичними витратами на гомогенізацію складу. На відміну, від пресовок з порошоків сумішей.

Для спікання сплавів оптимальними параметрами являються: температура - 2300 К, час ізотермічної витримки - 60 хвилин.

4. Показано, що зміна складу неоднаково впливає на спікання пресовок із порошоків сплавів. Концентраційна залежність об'ємної усадки має екстремальний характер - крива з максимумом - що пов'язано з високою дефектністю підгратки металу в сплаві, яка інтенсифікує дифузійні процеси. Отримані результати дозволяють припустити наявність дефектів в металічній підгратці для сплавів $\text{La}_{1-x}\text{Pr(Nd)}_x\text{B}_6$ при x=0.4-0.6.

На основі експериментальних даних, а також розрахованої

енергії активації при усадці запропоновано механізм спікання пресонок з порошків сплавів гексаборидів. Для чистих гексаборидів процес обумовлений дифузійною рухливістю атомів бора. В сплавах суттєвий внесок вносить утворення дефектної металічної підґратки, в наслідок чого змінюється дифузійна рухливість металічних атомів і активуються процеси ущільнення. Експериментально показано, що при твердофазній взаємодії гексаборидів переважає дифузія церія і прашеодима у гексаборид лантана.

Б. Досліджено термоемісійні властивості сплавів гексаборидів систем LaB_6-MeB_6 ($Me - Ce, Pr, Nd$). Виявлено, що сплави мають роботу виходу електрону, яка мало відрізняється від роботи виходу чистого гексабориду лантана. Сплави з найменшою поровитістю після спікання показували роботу виходу нижче, ніж у гексабориду лантана, що пов'язано з підвищеною дефектністю металічної підґратки даних сплавів і більшою дифузійною рухливістю атомів металів.

Б. Концентраційні залежності питомого електроопору для зразків із суміші порошків гексаборидів носять лінійний характер. Для сплавів додаток другого компонента призводить до більш різкого збільшення значень питомого електроопору. Однак, подальше збільшення кількості другого компонента призводить до практично адитивної залежності. Даний ефект обумовлений збільшенням кількості атомів з іншою електронною будовою, у результаті чого змінюється концентрація носіїв струму і їх рухливість.

7. Встановлено, що коефіцієнт тріщиностійкості сплавів гексаборидів РЗМ у 1.5-2.5 рази вищий, ніж у гексабориду лантана і складає $2.5-2.9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Концентраційні залежності K_{IC} і n не лінійні. Максимальні значення цих параметрів отримані для зразків з найбільшими щільністю і розміром зерна.

8. На основі проведених досліджень запропоновано склади сплавів і розроблена економічно вигідна технологія отримання катодів для електронно-променевих пристроїв великої потужності.

Проведені стендові випробування у Московському радіотехнічному титуті показали збільшення працездатності катода відносно гексабориду лантана в 1.6-1.7 рази для сплавів $La_{0.2}Ce_{0.8}B_6$, $La_{0.4}Pr_{0.6}B_6$ та $La_{0.4}Nd_{0.6}B_6$.

Випробування сферичних тугоплавких кернів діаметром 75 мм з емісійним покриттям із запропонованих сплавів у відділі газотермічної струменевої технології ДНВП "Квант", м. Москва, показали, що вони переважають катоди з емісійним шаром із гексабориду лантана.

на по стійкості до термоударів, витримують до 300 термоциклів і багаторазову розгерметизацію без погіршення емісійних характеристик.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Морозов В. В., Бесов А. В., Мирошніченко Л. О. Особенности процесса спекания сплавов системы $\text{LaB}_6\text{-(Ni-B)}$ // Порошковая металлургия: Материалы IX Республиканской конференции по порошковой металлургии / АН УССР. Институт проб. материаловедения им. И. М. Францевича. - Киев, 1990. - С. 146-150.

2. Бесов А. В., Мирошніченко Л. О. Влияние малых добавок ультрадисперсного порошка никеля на спекание гексаборида лантана / Бориды. - Киев, 1990. - С. 14-17. - (Препринт / АН УССР, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича; N16).

3. Мирошніченко Л. О. Исследование спекания сплавов системы $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6\text{(PrB}_6\text{)}$ // Современные проблемы физического материаловедения. Киев: ИПМ. - 1990. - С. 29-32.

4. Мирошніченко Л. О. Особенности спекания порошков системы $\text{LaB}_6\text{-NdB}_6$ // Тезисы докладов региональной конференции молодых ученых и специалистов научных организаций и предприятий. - Пермь, 29-31 мая 1990. - С. 46.

5. Мирошніченко Л. О. Получение тугоплавких материалов на основе сплавов системы $\text{LaB}_6\text{-CeB}_6$ // Сверхтвердые и композиционные материалы и покрытия, их применение. - Киев: ИСМ, 1991. - С. 26-29.

ИСС

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Підл. до друку. Л 03. 93. Формат $60 \times 84 \frac{1}{4}$ Папір $T_{\text{цел}} 1/2$
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 0, 93 Обл.-вид. арк. 1, 66 тир. 100
Зам. З-3336.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Репіна, 4.

AB 27.011