

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВ МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭМИССИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА В РЕЖИМЕ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ШИХТЫ

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
О.Ю. Долматов

ТОМСК 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Эмиссионные материалы на основе гексаборида лантана: свойства, синтез, применение	12
1.1 Эмиттеры установок, генерирующих конденсированные потоки излучения	12
1.2 Эмиссионные материалы на основе боридов.....	20
1.3 Технология получения гексаборида лантана	26
1.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, как технология для получения гексаборида лантана	32
1.5 Постановка цели и задач исследования.....	36
Глава 2. Характеристика исходных материалов, методы исследования и техника эксперимента, методология работы.....	38
2.1. Характеристика исходных материалов.....	38
2.2. Оборудование и режимы СВ-синтеза гексаборида лантана.....	38
2.2.1. Технология СВС для синтеза гексаборида лантана	38
2.3. Методы исследования свойств материалов на основе LaB_6 , полученных в режиме СВС.....	43
2.3.1. Методика определения распределения частиц по размерам.....	43
2.3.2. Методика определения площади удельной поверхности компонентов шихты реагентов.....	46
2.3.3. Методика рентгенофазового анализа	53
2.3.4. Электронно-спектрометрический анализ.....	57
2.4. Методология работы.....	58
Глава 3. Физико-химические процессы синтеза гексаборида лантана.....	60

в СВС-режиме.....	60
3.1. Влияние плотности исходной системы на синтез гексаборида лантана в СВС-режиме	62
3.2. Влияние температуры предварительного подогрева образцов на синтез гексаборида лантана	67
3.3. Влияние механической активации шихты на синтез гексаборида лантана	72
3.3.1. Процессы, протекающие в шихте при механической обработке	74
3.3.2. Синтез гексаборида лантана из механически активированной шихты	86
3.4. Физико-химические характеристики гексаборида лантана, полученного методом СВС	92
Глава 4. Технология получения высокоэмиссионных материалов.....	97
СВС-методом.....	97
4.1. Методики определения эмиссионных свойств катодных материалов ..	97
4.2. Эмиссионные свойства гексаборида лантана, полученного методом СВС.....	99
4.3. Технология получения гексаборида лантана методом СВС для использования в ускорительной технике	104
Заключение	109
Основные выводы	111
Список литературы	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время устройства, генерирующие конденсированные потоки электронов, находят все большее применение в различных областях науки и техники. Повышение эффективности работы таких устройств во многом связано с использованием в качестве катодов новых, более совершенных материалов, способных работать в жестких условиях эксплуатации. В большинстве случаев стабильность работы катода определяется выбором материала. Среди большого количества материалов, используемых в катодной технике, необходимо выделить гексаборид лантана, обладающий более низкой работой выхода и высокой температурой плавления, а также повышенной устойчивостью в агрессивных средах по сравнению с традиционными катодными материалами.

Для получения лантан-борсодержащих материалов с необходимым набором физико-химических характеристик и функциональных свойств параметры исходных компонентов должны быть тщательно оптимизированы. Существует достаточно большое количество способов получения гексаборида лантана, которые сопровождаются сложными технологическими процессами получения и дальнейшей обработки изделия.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является одним из предпочтительных для синтеза катодных материалов, благодаря ряду преимуществ: высокая чистота конечного продукта, низкое энергопотребление, возможность управления процессом на всех этапах синтеза. Среди эффективных способов управления реакциями СВ-синтеза выделяют способы управления на стадии подготовки шихты. На базе Томского политехнического университета проводились исследования по синтезу гексаборида лантана в режиме СВС с использованием управления горения путем добавления в систему экзотермических добавок. Одним из

перспективных методов интенсификации процессов синтеза является метод механической активации, как один из наиболее просто реализуемых и обеспечивающих все необходимые параметры исходной смеси компонентов (размер частиц, гомогенность системы и т.д.).

Актуальность работы заключается в необходимости проведения комплексных исследований процессов синтеза лантан-борсодержащих материалов из компонентов, предварительно подверженных механической активации. Разработка физико-химических основ технологии получения таких материалов позволит целенаправленно создавать изделия со стабильными эксплуатационными характеристиками. Указанные выше подходы к разработке высокоэмиссионных материалов из гексаборида лантана отражают достигнутый уровень и степень разработанности проблемы.

Разработанность темы

Процессы получения функциональных материалов методом СВС достаточно глубоко изучали российские и зарубежные ученые в области технологического горения – А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Р. Тенне, Ф.Алдингер, Р.Кахн, В.И. Юхвид, Ю.М. Максимов, В.Борзыкин, А.С.Рогачев, А.М. Амосов, Е.А.Левашов, А.С.Мукасьян, С.Ю.Шаривкер, В.И.Яковлев.

Высокоэмиссионные материалы на основе гексаборида лантана могут найти широкое применение в областях науки и техники, связанных с использованием конденсированных потоков энергии. Вместе с тем эксплуатационные особенности применения керамических эмиссионных материалов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, требуют нового научного решения при разработке способов управления синтезом, для обеспечения монофазности готового продукта для обеспечения наилучших эмиссионных параметров катодного узла.

Таковым решением может быть использование способов управления реакцией синтеза на стадии подготовки исходной шихты. Способы управления систем подобного состава недостаточно изучены, поэтому существует необходимость в изучении физико-химических процессов, протекающих при синтезе материалов на основе гексаборида лантана, и в разработке технологии получения эмиссионных материалов на основе гексаборида лантана с их применением.

Объект исследования – высокоэмиссионные керамические материалы на основе гексаборида лантана, полученные СВС-методом.

Предмет исследования – физико-химические процессы структурообразования керамических высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана при СВ-синтезе после механической обработки шихты реагентов.

Цель работы: разработка технологии получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана методом СВС при механической активации шихты.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Исследование процессов фазообразования при синтезе гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.
2. Исследование влияния механической активации на параметры исследуемой шихты оксид лантана (III) -бор.
3. Исследование температурно-скоростных режимов СВС в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ от параметров механической активации шихты.
4. Разработка технологии получения гексаборида лантана в режиме СВС на основе исследования структурно-фазовых свойств синтезированного материала.
5. Экспериментальное исследование эмиссионных характеристик гексаборида лантана при его использовании в узлах генерации ускорителей электронов.

Научная новизна

1. Установлено, что при синтезе гексаборида лантана СВС методом без применения экзотермических добавок, из-за низкого энергетического выхода системы, продукт реакции является многофазным: LaBO_3 (борат лантана), B_2O_3 (оксид бора), La_2O_3 (оксид лантана), с содержанием целевой фазы LaB_6 (гексаборида лантана) 25 масс. %.

2. Установлено, что использование механической активации шихты La_2O_3 (оксид лантана)- В (бор) повышает реакционную способность системы: при достижении минимального среднечисленного размера частиц шихты 2,52 мкм, в режиме обработки 20 Гц-15 минут, наблюдается максимальная температура реакции синтеза 1800 К, что подтверждается корреляционными зависимостями линейного характера между параметрами механической активации и максимальной температурой реакции горения. Механическая активация шихты при ускорении мелющих тел более 60g приводит к наклепыванию частиц друг на друга и образованию продуктов реакции в процессе активации, что ухудшает реакционную способность системы и снижает выход целевой фазы.

3. Установлено, что эмиссионные параметры катодного узла определяются структурой продукта СВ-синтеза. Полученная композиция с содержанием гексаборида лантана 95 масс. % проявляет большую стабильность электронного пучка и увеличенную величину выведенной энергии по сравнению с традиционными односоставными катодами, вследствие улучшенной поверхностной плотности ($4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) параметров микроострий поверхности (5-15 мкм).

Теоретическая значимость работы

Расширены представления о процессах СВ-синтеза лантан-борсодержащих материалов с учетом различных способов управления реакцией синтеза. Обобщены знания о термодинамическом поведении, фазовом составе и функциональных свойствах синтезируемой системы в

зависимости от морфологических характеристик шихты компонентов оксид лантана-бор после механической активации.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением предварительной механоактивации шихты. Использование технологии позволяет получить гексаборид лантана в виде изделия, пригодного для использования в ускорительной технике без дополнительных операций, в отличие от традиционных режимов проведения СВС.

2. Разработана технология получения катодных материалов на основе синтезированного методом СВС гексаборида лантана, обладающих повышенными эмиссионными характеристиками (увеличение выведенной энергии и стабильности электронного пучка) по сравнению с традиционными односоставными катодами.

Результаты исследования используются в учебном процессе в Национальном Исследовательском Томском Политехническом Университете при подготовке выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентов, обучающихся по направлению «Ядерная физика и технологии».

По результатам работы был получен патент РФ № 2014119077/02 «Способ получения материала, содержащего гексаборид лантана и диборид титана».

Методология и методы исследования

Методология диссертационного исследования включает анализ гранулометрического и фазового состава исходных порошков, а также смесей на их основе; анализ термодинамических параметров реакции СВ-синтеза; оптимизацию параметров смеси и исследование ее морфологических

свойств; исследование параметров синтезированных образцов, конструирование и апробация в режиме реальной эксплуатации катодного узла на основе синтезированного гексаборида лантана; анализ полученных данных.

Экспериментальные исследования по теме диссертации выполнялись с использованием современных методов и аналитического оборудования (дифрактометр Shimadzu XRD – 6000, электронный микроскоп JEM-100CXII с растровой приставкой ACID- 4D и растровые электронные микроскопы марки Jeol SM - 894 и PHILIPS SEM 515, лазерная установка для измерения размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus, прибор для анализа удельной поверхности частиц СОРБИ-М), технологического оборудования, лабораторных установок и методик проведения экспериментов, дающих адекватные результаты. Механическую активацию проводили с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2С. Испытание эмиссионных свойств полученных образцов проводили на генераторе импульсных напряжений ОМЕГА-350.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности процесса горения системы оксид лантана – бор после изменения начальных параметров системы (плотность образца, температура предварительного подогрева), при которых не достигается необходимых термодинамических параметров синтеза для получения монофазного продукта (содержание гексаборида лантана 45 масс.%).
2. Физико-химические процессы (изменение морфологических параметров, увеличение запасенной энергии системы), сопровождающие процесс механической активации шихты оксид лантана – бор, а так же их влияние на температурно-скоростные режимы протекания СВ-синтеза.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность и обоснованность экспериментальных данных, полученных в диссертационной работе, обеспечивается проведением

исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования материалов.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: Высокие технологии, исследования, образование, экономика; Международное совещание «Получение новых материалов с использованием процессов горения и взрыва» (2 – 8 мая 2011, Светлогорск, Калининградская область, Россия); Сборник статей 14-й международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике" (Санкт-Петербург, 4-5 Декабря 2012); Современные проблемы технической физики: Сборник тезисов и докладов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, (Томск, 14-16 Ноября 2011); I, II, III, IV Всероссийская научно-практической конференции молодых атомщиков Сибири: Ядерная энергетика – технология, безопасность, экология, экономика, управление (Томск, 2010, 2011, 2012, 2013); IV Всероссийская конференция студентов Элитного технического образования «Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых», (Томск, 24-27 апреля 2013 г.); Десятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых», (21-23 ноября 2012 г., г. Черноголовка); Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные проблемы технической физики», (г. Томск 2011).

Личный вклад автора

Проработка литературы по теме диссертации и участие в обсуждении планов экспериментальных исследований. Синтез и подготовка опытных образцов для экспериментальных исследований. Обработка результатов рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа исходных

реагентов и синтезированных образцов. Участие в обсуждении полученных результатов, оформление и подготовка их к публикации.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 23 работах, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 19 публикаций в сборниках Международных и Российских конференций, получен 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 143 источников и приложений. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 13 таблиц и 53 рисунков.

Глава 1. Эмиссионные материалы на основе гексаборида лантана: свойства, синтез, применение

1.1 Эмиттеры установок, генерирующих конденсированные потоки излучения

Разработка новых высокоэффективных эмиттеров для устройств, генерирующих потоки электронов, является важной задачей науки и техники в настоящее время [1,2]. Современное развитие термокатодов для установок различного целевого назначения и электронных устройств в основном направлены на обеспечение стабильных эмиссионных характеристик в жестких условиях эксплуатации (экстремальные температуры, глубокий вакуум, агрессивные среды, интенсивные потоки ионизирующего излучения); на получение материала катода с оптимальными свойствами, обеспечивающими плотность эмиссионного тока и равномерное распределение её по поверхности [3,4]. Таким образом, возникает необходимость поиска катодных материалов способных обеспечить необходимые эксплуатационные требования.

Катоды можно классифицировать по нескольким признакам: материалу эмитирующего вещества, размеру рабочей поверхности, механизму эмиссии[1,4,5].

1. Материал эмиттера, определяет рабочие температурные режимы и тепловую нагрузку катода. Этот факт требует применения соответствующих материалов, которые обеспечили бы работоспособность и стабильность эмиссии катода. В зависимости от эмитирующего материала современные термоэлектронные катоды можно подразделить на 5 групп[2,4,7]:

I группа – чистые металлы;

II группа – односоставные керамические катоды;

III группа – полупроводниковые катоды;

IV группа – керамические тугоплавкие соединения на основе карбидов и боридов.

V группа – комплексные катоды.

Оксиды щелочно - и редкоземельных элементов широко используются в качестве материала катода [4,5]. Максимальная температура рабочей поверхности таких катодов не превышает 1200 К для щелочных металлов и 2100 К - для оксидов редкоземельных элементов. Так же для высокотемпературных катодов конструкционными материалами служат оксиды тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W, Re) и сплавы на их основе [6,7]. Несмотря на высокую рабочую температуру в диапазоне 2300 – 2600 К катодные узлы на основе тугоплавких металлов отличаются простотой конструкции и высокой технологичностью. Для сохранения постоянства параметров эмиссионного тока в катодах обоих типов существует необходимость создания барьерного слоя между материалами подложки и эмиссионным слоем.

2. В зависимости от конструкции и назначения физической установки определяется так же и размер рабочей поверхности катодного узла. Катодные узлы с микроатодами обладают площадью эмиссионной поверхности не более 0,3 см²; узлы с поверхностью до 20 см² и крупногабаритные катодные узлы с эмиссионной поверхностью 100 см² и более [5,8]. С учётом рабочей температуры и химической активности эмитирующего вещества можно с успехом использовать известные конструкции оксидных и металлических катодных узлов [9]. Конструкции первых двух групп катодов довольно просты и тщательно разработаны.

3. В зависимости от метода возбуждения электронной эмиссии катоды можно подразделить на холодные (реализуются автоэлектронная и ионно-электронная эмиссии) и термоэлектронные. С точки зрения конструкции, холодные катоды просты, так как низкая рабочая температура (500 К) и

отсутствие нагревателя исключает целый ряд проблем. Тип электронного устройства оказывает влияние на конструкцию катодного узла, что проявляется через комплекс условий, в которых эксплуатируется катодный узел. Кроме того, конструкция катода тесно связана с особенностями конкретного устройства в целом.

В большинстве случаев стабильность работы термокатода определяется выбором материала. Именно материал определяет физико-химические свойства, влияющие на работу эмиттера. Параметры ряда материалов представлены в таблицах 1.1 и 1.2 [4-9].

Таблица 1.1 Эмиссионные характеристики соединений [4-6]

Материал	Работа выхода, эВ		Постоянная Ричардсона, $A/(cm^2 \cdot град^2)$	Плотность тока эмиссии, A/cm^2 , при температуре, К		
	Автоэлектронная эмиссия	Термоэлектронная эмиссия		1000	1500	2000
Графит	4,30	4,00 ÷ 4,81	18,6 ÷ 60	$\approx 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,2
Ниобий	–	3,99 ÷ 4,01	37,2 ÷ 57	$\approx 4 \cdot 10^{-6}$	0,01	2
Молибден	–	4,08 ÷ 4,44	61	$\approx 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-3}$	0,8
Тантал	–	4,03 ÷ 4,30	34 ÷ 60	$\approx 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-3}$	1
Вольфрам	4,50	4,40 ÷ 4,67	60 ÷ 100	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,3
Гексаборид лантана	2,68	2,27 ÷ 2,87	29 ÷ 73	$\approx 0,12$	≈ 60	$\approx 2 \cdot 10^3$
Диборид тантала	–	2,80 ÷ 2,90	10	$\approx 4 \cdot 10^{-3}$	≈ 2	≈ 90
Диборид титана	3,88	3,95	35,5 ÷ 88,4	$\approx 2 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,6$	≈ 80
Диборид циркония	–	3,70	0,5	$\approx 5 \cdot 10^{-8}$	$\approx 6 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,2$
Карбид гафния	3,47	3,65 ÷ 4,00	40	$\approx 3 \cdot 10^{-8}$	$\approx 3 \cdot 10^{-5}$	$\approx 5 \cdot 10^{-3}$
Карбид ниобия	4,02	3,58 ÷ 3,74	10^{-5}	$\approx 7 \cdot 10^{-8}$	$\approx 9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Карбид вольфрама	2,80	4,42 ÷ 4,58	190	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$\approx 2,2 \cdot 10^{-6}$	0,68
Карбид титана	–	3,35	$\approx 2,5$	$\approx 0,70$	≈ 100	$\approx 3 \cdot 10^3$
Карбид циркония	3,20 ÷ 3,50	3,00 ÷ 4,00	14 ÷ 140	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,15	19

Нитрид титана	–	3,75	120,4	$4,3 \cdot 10^{-3}$	21	990
Нитрид циркония	–	$2,92 \div 3,90$	120,4	–	–	–
Диоксид гафния	3,76	$3,80 \div 5,80$	$3,80 \div 9,20$	–	–	–
Диоксид циркония	$4,20 \div 4,57$	$4,11 \div 5,80$	2,80	–	–	–

Таблица 1.2 Теплофизические характеристики соединений [4-6]

Материал	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, К				Удельное сопротивление, мкОм·см, при температуре, К			
	293	1000	1500	2000	293	1000	1500	2000
Графит	–	70 ÷ 80	57 ÷ 67	48 ÷ 57	≈ 1040	≈ 840	≈ 950	≈ 1000
Ниобий	45 ÷ 49	55 ÷ 70	63 ÷ 72	71 ÷ 74	13 ÷ 23	≈ 44	55 ÷ 61	≈ 70
Молибден	136 ÷ 138	113 ÷ 122	94 ÷ 110	78 ÷ 86	5,0 ÷ 6,0	22 ÷ 26	24 ÷ 38	43 ÷ 56
Тантал	62 ÷ 72	71 ÷ 80	76 ÷ 78	80 ÷ 91	≈ 15	41 ÷ 49	59 ÷ 62	75 ÷ 87
Вольфрам	156 ÷ 162	110	104 ÷ 109	98 ÷ 107	5,48	≈ 25	≈ 40	≈ 57
Гексаборид лантана	25 ÷ 27	28 ÷ 32	31 ÷ 40	41 ÷ 52	17 ÷ 27	73 ÷ 80	109 ÷ 121	146 ÷ 161
Диборид тантала	11 ÷ 18	50 ÷ 55	44 ÷ 47	40 ÷ 50	37 ÷ 63	76 ÷ 90	104 ÷ 115	132 ÷ 144
Диборид титана	19 ÷ 24	30 ÷ 40	35 ÷ 45	38 ÷ 47	9,0 ÷ 15	51 ÷ 65	80 ÷ 90	110 ÷ 134
Диборид циркония	–	25 ÷ 35	22 ÷ 32	23 ÷ 36	17 ÷ 39	37 ÷ 47	53 ÷ 70	66 ÷ 81
Карбид гафния	–	13 ÷ 17	18 ÷ 21	23 ÷ 28	45 ÷ 58	90 ÷ 108	122 ÷ 140	154 ÷ 174
Карбид ниобия	–	27 ÷ 34	19 ÷ 26	16 ÷ 21	48 ÷ 74	78 ÷ 90	96 ÷ 111	120 ÷ 146
Карбид вольфрама	30 ÷ 40	32 ÷ 42	–	–	76 ÷ 81	180 ÷ 208	254 ÷ 271	330 ÷ 362
Карбид титана	29 ÷ 35	36 ÷ 41	40 ÷ 50	44 ÷ 52	42 ÷ 53	81 ÷ 96	104 ÷ 126	137 ÷ 157
Карбид циркония	–	–	18 ÷ 21	25 ÷ 30	50 ÷ 70	89 ÷ 112	126 ÷ 161	177 ÷ 202
Нитрид титана	–	10 ÷ 17	16 ÷ 21	21 ÷ 25	11 ÷ 25	≈ 70	≈ 100	≈ 140
Нитрид циркония	≈ 10	12 ÷ 20	16 ÷ 21	15 ÷ 20	12 ÷ 21	≈ 70	≈ 100	≈ 130
Диоксид гафния	≈ 1,0	≈ 1,5	–	–	10 ⁵	≈ 100	–	–
Диоксид циркония	–	≈ 2,0	≈ 1,5	≈ 1,5	10 ² ÷ 10 ⁴	≈ 1000	≈ 5	≈ 0,5

Анализируя данные таблиц 1.1 и 1.2 можно выделить основные требования к веществам, используемых в термоэмиссионных катодах [7-11]:

во-первых, величина работы выхода для вещества должна обеспечивать минимальные затраты энергии на удаление электрона с поверхности твердого тела. Работа выхода поверхности катода определяется его свойствами, а также величиной внешнего электрического поля;

во-вторых, для обеспечения требуемой плотности тока термоэлектронной эмиссии и возможности высокотемпературной обработки катода вещество должно обладать высокой температурой плавления;

в-третьих, для обеспечения длительной и стабильной работы вещество должно обладать высокой температурой кипения и низким давлением паров в пределах рабочих значений температуры катода;

в-четвертых, для осуществления оптимальных условий отбора тока эмиссии большой плотности без потерь в результате нагрева вещество должно обладать высокой механической прочностью и достаточно высокой электропроводностью в рабочем диапазоне температур. [12]

На основании приведенных свойств из рассмотренных катодных материалов можно выделить особую группу, для которых эмитирующими соединениями являются различного рода тугоплавкие вещества, принадлежащие к структурам внедрения [13-15], (которые представляют собой особую переходную группу между металлами и полупроводниками с точки зрения электропроводности) [16].

Сплавы тугоплавких металлов с редкоземельными элементами имеют работу выхода несколько электрон-вольт [17,18]. Катоды из этих сплавов обладают большой долговечностью вследствие низкой скорости испарения при температуре более 1500 К. Недостатком катодов такого вида является образование интерметаллических соединений, снижающих работу выхода катодного узла [19-21]. Неравномерность распределения этих фаз по поверхности катода приводит к плохой повторяемости свойств.

К таким веществам относятся соединения металлов с углеродом и бором [20], обладающие малыми работами выхода и, как следствие, высокими значениями авто- и термоэмиссионных токов по сравнению с традиционными материалами. Протекание авто- и термоэмиссионных токов высоких значений приводит к высокоскоростному омическому разогреву микроострий и их последующему взрыву [21].

Данные таблицы 1.2 свидетельствуют, что указанные металлокерамические материалы обладают сравнительно высокими значениями удельного сопротивления, что, согласно закона Джоуля-Ленца, также будет определять более интенсивный омический разогрев микроострий. Кроме того, относительно низкие коэффициенты теплопроводности отмеченных металлокерамических материалов способствуют в условиях омического разогрева тому, что сравнительно меньшее количество выделяющейся тепловой энергии будет отводиться от микроострий в объем катода. Следовательно, темп нарастания температуры микроострий будет выше, что также приведет к более быстрому тепловому взрыву микроэмиттеров и образованию плазменного факела.

1.2 Эмиссионные материалы на основе боридов

Эмиттеры на основе боридов, занимают особое место среди катодов на основе тугоплавких соединений, обладают высокой рабочей температурой и сравнительно низкой экономичностью, однако они хорошо проводят электрический ток, благодаря положительному температурному коэффициенту сопротивления [7]. Соединения на основе боридов являются тугоплавкими, трудно летучими и химически стойкими веществами, так же обладают устойчивостью к отравлению остаточными газами [11, 19-22].

Соединения металлов с бором представляют интерес за счёт своих разнообразных свойств, заложенный структурой атома. Изолированный атом бора имеет конфигурацию валентных электронов $2s^2 2p^1$; это энергетически неустойчивая конфигурация стремится при образовании, как элементарного бора, так и его соединений преобразоваться в энергетически более устойчивую $2s^1 2p^2$ за счёт одноэлектронного $s \rightarrow p$ -перехода; последняя склонна к достройке до наиболее устойчивой, возможной для бора конфигурации $2s^1 2p^3$ [12,17]. Таким образом, бор в соединениях с металлами, обычно обладающими донорными свойствами, является сильно выраженным акцептором электронов, что определяет как кристаллическую и электронную структуру боридов, так и их свойства. Высокие акцепторные свойства бора в первую очередь вызывают образование ковалентных связей между его атомами не только в элементарном боре, но и в бориде, где в их формировании участвуют не одни валентные электроны бора, но и металлов-партнёров по соединениям [23].

Химически бориды, как правило, устойчивы по отношению к воздействию большинства кислот и газов даже в условиях экстремальных температур. В термодинамическом отношении бориды более устойчивы, чем другие катодные материалы соединения на основе керамических веществ. Соединения на основе боридов не показывают, активирования или дезактивирования при воздействии высоких температур, и после обезгаживания могут быть использованы вторично.

При нагревании в контакте с металлами и многими тугоплавкими соединениями в результате диффузии в объем металла бориды располагаются в междоузлиях решетки металла, образуя низшие бориды и сплавы [20-25]. Благодаря наличию прочных сил сцепления в кристаллах бориды обладают большой твердостью, что объясняет сложности при холодной обработке традиционными способами [23,24].

Наиболее активными из боридов по отношению к металлам являются гексабориды. Произведено сравнение эмиссионных свойств гексаборидов лантана, церия, бария и самария (табл. 1.3). Исследования этих боридов показали, что отношение В/Ме в потоке пара достигает стехиометрического значения, равного 6 только тогда, когда энергия активации испарения бора и металла становятся одинаковыми.

Таблица 1.3 – Эмиссионные свойства гексаборидов лантана, церия, самария и бария [26,27]

Материал	Работа выхода, эВ	Плотность тока эмиссии при 1600 К, А/см ²	Отношение В/Ме на поверхности
LaB ₆	2,70±0,05	1,0	6,3±0,1
CeB ₆	2,62±0,05	1,7	6,2±0,1
SmB ₆	3,92±0,05	1,4·10 ⁻⁴	4,0±0,3
BaB ₆	3,40±0,05	5,3·10 ⁻³	6,8±0,4

В настоящее время исследованы эмиссионные свойства почти всех редкоземельных и щелочноземельных элементов. Для металлов работа выхода увеличивается с повышением ретикулярной плотности грани. Вклад поверхностного слоя в работу выхода монокристаллов металла отличается от бинарных соединений, в которых присутствует доля ионной связи. Щелочные металлы из-за низких сил межатомной связи имеют минимальную работу выхода в каждом периоде. В случае длинных периодов по мере заполнения *d*-оболочки

работа выхода металлов увеличивается, достигая максимального значения для металлов VIII группы в пятом и шестом периодах.

Среди гексаборидов редкоземельных металлов наиболее перспективным веществом является гексаборид лантана. Работы по исследованию эмиссионных характеристик гексаборида лантана привлекла внимание вследствие его низкой работы выхода [19-22,24]. Проведем обзор основных свойств гексаборида лантана необходимых для работы в узлах ускорительной техники.

Электрофизические свойства. Электрофизические свойства монокристаллов LaB_6 исследованы в основном на образцах, полученных способом зонной плавки [27]. Полученные данные подтверждают металлический характер LaB_6 , установленный ранее для поликристаллических образцов. Измерения эффекта Холла на образцах, полученных различными способами, показали, что постоянная Холла (R_H) для них одинакова, т.е. не зависит от чистоты кристаллов [28]. Рассчитанная концентрация носителей составляет – 1 электрон на атом La, что согласуется со схемой зонной структуры гексаборидов трехвалентных редкоземельных металлов, предложенной в работах [22, 23]. Важной характеристикой монокристаллов LaB_6 является отношение удельных электрических сопротивлений при 300 и 4,2 К ($\rho_{300}/\rho_{4,2}$). Как известно, электросопротивление металлов при комнатной температуре в основном обусловлено рассеянием электронов проводимости на акустических фононах, а при температуре жидкого гелия – рассеянием на примесных атомах и дефектах решетки [29]. Поэтому указанное отношение очень чувствительно к качеству кристаллов: чем меньше в них примесей и дефектов, тем меньше остаточное удельное электросопротивление $\rho_{4,2}$ и тем больше $\rho_{300}/\rho_{4,2}$.

Механические свойства. Упругие свойства LaB_6 также определяются преимущественно борной подрешеткой, о чем свидетельствуют результаты измерения упругих постоянных LaB_6 . Рассчитанный модуль Юнга для кристалла LaB_6 на различных плоскостях составляет $\sim 45,18 \cdot 10^{10}$ Па, а значение, рассчитанное из силовых постоянных меж- и внутриоктаэдрических связей

борной подрешетки [29,30], составляет $40 \cdot 10^{10}$ Па. Согласие этих величин, свидетельствует о том, что величины упругих констант LaB₆ определяются жесткой подрешеткой бора. Большим вкладом ионного компонента в связь между борной и металлической подрешетками объясняют тот факт, что для LaB₆ анизотропный фактор $A < 1(0,41)$, что обычно характерно для ионных кристаллов.

Эмиссионные свойства. В связи с применением катодов из гексаборида лантана для различных электронных приборов наибольший интерес представляют данные о термоэлектронной работе выхода ϕ . Как известно [19], плотность катодного тока I_c при термоэлектронной эмиссии определяется выражением Ричардсона - Дешмана:

$$I_c = AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right), \text{ А/см}^2$$

где T – температура катода,

e – заряд электрона,

k – постоянная Больцмана,

ϕ – работа выхода,

A – постоянная Ричардсона.

Данные разных авторов о работе выхода для поликристаллического LaB₆ различного состава представлены в таблице 1.4.[30-32]

Таблица 1.4 – Основные эмиссионные свойства гексаборида лантана [32]

Внутренняя структура, В/La	Плотность, г/см ³	Структура поверхности при 1500 К, В/La	Работа выхода, эВ	Log I/T ² =A/T+B	
				-A·10 ⁴	B
5,3	3,43	6,021	2,86	1,44	1,900
5,85	3,10	6,032	3,15	1,59	2,945
6,50	2,97	6,047	3,12	1,57	2,754
7,0	3,16	6,068	2,88	1,45	1,881
8,7	2,94	6,083	2,90	1,46	1,767
8,7	3,10	6,093	2,77	1,40	1,205
8,58	2,58	6,100	2,21	1,11	-1,337

Экспериментальные значения работы выхода LaB₆, полученные на поликристаллах находятся в интервале 2,2-3,2 эВ. Одной из причин таких значительных отличий могут явиться разный химический состав образцов, их недостаточная чистота, возможно различная зернистость и другое.

Низкая работа выхода LaB₆ обусловлена особенностью кристаллической структуры и электронного строения вещества. Формирование на поверхности стехиометрического состава слоя из атомов лантана происходит не диффузионным путём, а за счёт особенности испарения борида в вакууме. На основе данных по термоэмиссионным свойствам и испарению гексаборид лантана является наиболее перспективным эмиссионным материалом.

Далее рассмотрены различные факторы, оказывающие значительное влияние на величину работы выхода и как следствие эмиссионного тока поликристаллического LaB₆[33]:

Пористость. В ряде работ [32-34] показано, что величина эмиссионного тока увеличивается пропорционально количеству пор в объеме образца, что может быть объяснено увеличением площади эмитирующей поверхности образца.

Другим объяснением зависимости плотности эмиссионного тока от пористости может являться тот факт, что состав эмитирующей поверхности определяется конкуренцией между процессами парообразования и диффузии, любое изменение, которое изменяет скорость диффузии, приводит к изменению состава поверхности. Пористость будет иметь тенденцию к снижению скорости диффузии при низких температурах, где преобладающим процессом является массоперенос в твердой фазе, и увеличивать диффузию при повышении температуры вследствие образования доминирующей газовой фазы.

Таким образом, при низких температурах пористый материал будет иметь поверхность, которая обладает большей площадью по сравнению с поверхностью плотного материала. Следовательно, эффект от пористости будет зависеть от температуры и состава исследуемого образца [33,34].

Отклонение от стехиометрического состава. На основании проведенных исследований для поликристаллических образцов общего состава $\text{LaB}_{5.85}\text{--LaB}_{6.50}$ состав поверхности при 1500 К изменялся в пределах $\text{LaB}_{6.032}\text{--LaB}_{6.047}$, работа выхода составляла 2,91–2,93 эВ; различный состав поверхности, с которой измеряется эмиссия; температура и время выдержки при этой температуре; наличие примесей в образце и в остаточной атмосфере и многие другие. [33]

Влияние примесей на работу выхода. Используя современные методы исследования поверхности твердых тел, такие как электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) и дифракция медленных электронов (ДМЭ), удалось показать влияние примесей на работу выхода кристаллов LaB_6 . В частности установлено, что углерод, содержащийся в образце, полученном зонной плавкой, диффундирует при нагреве к поверхности с образованием на ней монослоя графита, устойчивого продолжительное время даже при 1500 К. Это приводит к повышению работы выхода LaBe .

В работах [37,38] показано, что основными примесями кристаллов LaB_6 являются углерод и кислород. Они довольно прочно связаны с поверхностью и полностью удаляются только после нагревания до – 1700 К в вакууме порядка

10^{-8} - 10^{-10} мм рт. ст. Исследования кинетики окисления кристаллов LaB₆ при комнатной температуре показали, что адсорбция кислорода повышает работу выхода этих граней на 1-1,5 эВ [38-40]. При повышении температуры до 1700 К процесс окисления усиливается, что приводит к увеличению работы выхода на 2,4 эВ [39] и уменьшению тока эмиссии. Водород, метан и водяной пар также сильно понижают ток эмиссии [41].

К другим положительным свойствам LaB₆ можно отнести высокую температуру плавления порядка 2800 К, высокое значение твёрдости, способность сохранять эмиссионные свойства при низком вакууме и в условиях интенсивной ионной бомбардировки, а так же высокие эксплуатационные характеристики. В тоже время одним из главных недостатков считается высокая рабочая температура порядка 1900 К [40].

По этим причинам гексаборид лантана находит широкое применение во многих областях науки и техники в качестве катода прямого и косвенного подогрева, а также в приборах с тонко фокусируемым электронным пуском. Его свойства в значительной мере определяют энергетические и эксплуатационные характеристики вакуумных приборов и устройств.

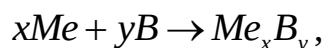
1.3 Технология получения гексаборида лантана

Изготовление катодов из гексаборида лантана, как правило, связано с использованием метода порошковой металлургии. Порошковая металлургия – это технология получения дисперсных материалов и композитов на их основе, обладающими уникальным набором свойств для применения в современной науке и технике. [41,42]. Преимуществами технологии являются её экономичность, сочетающаяся с простотой лабораторной базы и экологичность. Порошковая металлургия включает ряд последовательных операций, характерных только для этого метода: получение исходного порошка, его формирование, спекание и

дополнительную обработку изделия. Одной из основных операций, которая оказывает влияние на последующие операции, а также на эмиссионные свойства катода, является получение порошка гексаборида лантана [42-45].

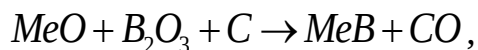
Существует несколько методов получения порошка гексаборида лантана:

1. Синтез из металлов и бора заключается в проведении реакции [45-52]



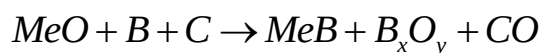
осуществляемой либо сплавлением металла и бора (обычно в дуговой или ВЧ-печи), либо спеканием смесей соответствующих металлов с бором. На первых этапах применения этого метода сплавление проводилось дуговой плавкой, получаемые бориды не отличались высокой частотой и были не всегда однофазными, что связывалось с недостаточной чистотой исходных компонентов. После того, как современные технологии позволили получать особо чистые вещества, возникла проблема отравления конечного продукта оксидами, нитридами и гидридами возникающими в результате реакции металла с примесями воздуха при высоких температурах, а так же примесями углерода, который обычно использовался как материал тигля. В результате была разработана методика сплавления боридов в дуговой печи в среде аргона, что исключало бы появление примесей и испарение бора, тигли в этом случае изготавливались из материала синтезируемого бориды. Однако, одним из главных недостатков этого метода является длительное время отжига – порядка трех недель. В настоящее время наиболее перспективным является плазмохимический метод, высокая температура и концентрация вещества в струе плазмы обуславливают практически мгновенное протекание реакции и высокую чистоту конечного продукта. Однако широкое применение этого метода в промышленности сдерживается нестабильностью больших потоков плазмы и большими затратами энергии.

2. Карботермическое восстановление смесей окислов металла и бора углем проходит по реакции [45-48, 53-57]



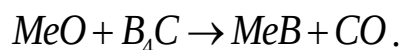
на первых этапах применения этого метода конечный целевой продукт был сильно загрязнен углеродом (до 8%), что связано с высокой летучестью борного ангидрида при температуре восстановления. Добавление избытка борного ангидрида в исходную смесь позволило снизить содержание углерода до двух процентов. Остаточный углерод предлагалось удалять обработкой конечных продуктов кислотами, благодаря высокой химической активности карбидов и инертности боридов, но образующиеся при обработке соединения не полностью удалялись при прокаливании. Кроме того, такая двухстадийность процесса не давала возможности использования такого метода в промышленности. Необходимо было найти оптимальные температурные режимы, при которых скорость восстановления смесей окислов и борного ангидрида с образованием боридов подавляет испарение борного ангидрида, что дает возможность использовать для получения боридов карботермический метод из шихт по составу близких к стехиометрическим. После проведения исследований было установлено, что оптимальным является режим процесса при 1900 °С с 30%-ным избытком B_2O_3 по сравнению с расчетным. Содержание углерода при этом не превышает 1% во всех боридов, содержание металла и бора близко к стехиометрическому. Дальнейшее увеличение избытка B_2O_3 , в целях удаления остатков углерода, оказалось нецелесообразно в связи с тем, что борный ангидрид при высоких температурах проявляет себя как хороший растворитель и взаимодействует с окислами металлов и карбонатами с образованием различных боратов, что сопровождается интенсивным кипением и подавлением процесса боридообразования.

3. Борокарботермическое восстановление (восстановление окислов металлов одновременно бором углем) используется для получения боридов щелочноземельных и редкоземельных металлов. Процесс заключается в проведении реакции [56-58]



в интервале температур от 1500-1800 °С в среде водорода или вакууме. Бориды, полученные таким методом, содержат значительное количество углерода (примерно до 6 масс.%) [57-62]. Это можно объяснить тем, что бор, являясь более сильным восстановителем, чем углерод, играет основную роль в протекании процесса восстановления и образования борида. Как показал химический анализ конечных продуктов, их состав неудовлетворителен и сам метод требует дальнейшего усовершенствования и доработки, с варьированием состава шихты и технологических параметров реакции.

4. Карбидоборное восстановление оксидов металлов основано на взаимодействии металлов, гидридов или карбидов переходных металлов с карбидом бора. Карбидоборный метод осуществляется в печи с графитовой трубкой в интервале температур 1750-2000°С [58-60]. Широкое распространение метод получил при восстановлении окисла металла в вакууме углеродом карбида и дополнительно вводимой, в случае необходимости, сажи в соответствии со схемой реакции [59-61]



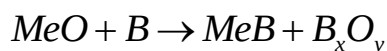
Проведение процесса в вакууме способствует полноте прохождения реакции, а также предотвращению азотирования и окисления образующихся продуктов. В реакциях как правило используется карбид бора стехиометрического содержания (78,3% В, 21,7% С) [55-59], но так же возможно использование карбида с большим содержанием углерода, в этом случае делается соответствующий пересчет количества сажи, добавляемой в шихту. При использовании окислом щелочных металлов составление шихт требует использование карбида бора точного состава.

В результате исследований было установлено что реакция получения борида идет в несколько стадий: сначала окись металла восстанавливается до низших оксидов за счет участия только углерода, затем карбид бора восстанавливает низший оксид до борида.

Установлено, что при увеличении степени разрежения снижается температура процесса, в среднем для редкоземельных металлов на 300-400°C.[46,47,52-58]

Карбидоборный метод успешно используется для получения боридов тугоплавких, щелочно- и редкоземельных металлов в лабораторных и промышленных установках. Бориды, полученные карбидоборным методом, близки по составу к стехиометрическим, содержат незначительные количества углерода, сам метод прост в исполнении, пригоден для получения боридов в больших количествах, не требует специального оборудования и дополнительной очистки продуктов, поэтому высокопроизводителен и экономичен и положен в основу промышленного выпуска боридов тугоплавких металлов.

5) Боротермическое восстановление окислов металлов протекает по схеме [47-53]:



Бор играет роль и восстановителя, и борирующего реагента; продуктами твердофазного взаимодействия являются соответствующий борид и субокись бора B_2O_2 (первичное выделение в результате твердофазного взаимодействия), для удаления которой процесс целесообразно проводить в вакууме (около $10^{-1} - 10^{-2}$ мм рт.ст.); одновременно удаляется значительная часть примесей, содержащихся в исходных окислах металлов и боре.

Особого внимания заслуживает использование нагрева реакционной смеси электронной бомбардировкой в вакууме. Боротермический способ при осуществлении его в безуглеродистой среде вакуумной печи даёт возможность получать бориды стехиометрического состава, не загрязнённые углеродом, что очень важно при использовании боридов в катодной электронике и других областях новой техники.

Основными недостатками всех этих методов являются [62-63]:

а) отравление конечного продукта оксидами, нитридами или гидридами, образующимися в результате процесса синтеза, что отрицательно сказывается на

эмиссионных свойствах за счёт недостаточной частоты полученного катодного материала;

б) технически сложное оборудование (электролизные ванны, дуговые печи, тигли из особо чистых материалов), большие затраты энергии на длительное проведение синтеза и отжига конечных продуктов, для удаления примесей, а также наличие исходных компонентов точного стехиометрического состава приводит к увеличению стоимости конечного продукта.

в) синтез гексаборида основанный на элементном анализе отличается дороговизной вызванной большой стоимостью исходных веществ, которые должны обладать высокой чистотой для обеспечения требуемых свойств конечного продукта;

г) синтезу боридов редкоземельных элементов присуще наличие большого количества переходных фаз, которые находятся в зависимости от температуры протекания процесса синтеза, что делает невозможным получения монофазного продукта.

Все указанные недостатки значительно затрудняют процесс получения готового изделия, которое отвечало бы всем требованиям, предъявляемым к катодным материалам [62].

В настоящее время ведется активный поиск альтернативных методов синтеза гексаборида лантана с требуемыми свойствами, лишённых этих недостатков. Одним из альтернативных методов получения гексаборида лантана является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который по своей сути является методом боротермического восстановления реализованного в других условиях, что представляется возможным ввиду малой изученности процессов боротермического восстановления окислов редкоземельных металлов [63].

1.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, как технология для получения гексаборида лантана

Ярким примером технологии нового типа является метод СВС, разработанный в 1967 г. в институте структурной макрокинетики А.Г. Мержановым и сотрудниками [64-66]. В ускорительной технике СВС до настоящего времени не нашел широкого применения, хотя в ряде организаций, таких как Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томский политехнический университет, Самарский государственный технический университет проводились работы по синтезу материалов для таких установок [67-70].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – порошковая технология прямого получения тугоплавких неорганических соединений в экзотермических реакциях между веществами.

В методе СВС в результате локального инициирования реакции в слое шихты реагентов фронт горения свободно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к холодным компонентам, в которых инициируется реакция горения [72,73]. Получение конечного продукта СВ-синтезом имеет преимущества по сравнению с традиционными технологиями синтеза материалов: отсутствие необходимости поддержания температурных режимов (процесс идёт за счет собственного тепловыделения); достаточно высокая производительность; высокий выход целевого продукта реакции (температуры горения достигают значения 2000 – 4000 К, что обеспечивает разложение и улетучивание примесей); возможность управления процессом на всех стадиях синтеза. С этой точки зрения его можно характеризовать как направленный синтез, подготовка и режимы реализации которого обеспечивают получения материала с требуемым сочетанием свойств[74].

Боротермическое восстановление в режиме СВС является привлекательным для синтеза гексаборида лантана, так как технология обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами[75,76]:

- возможность реализации стадийности процесса по температурам, что дает возможность контролировать фазообразование в объеме образца;
- реализация процесса при малых затратах энергии, которая необходима только для инициирования реакции синтеза;
- удешевление процесса синтеза, т.к. для его реализации не требуется порошков элементного состава и значительных затрат на технологическое оборудование.

Все эти достоинства СВС вызывают необходимость дополнительного изучения процесса синтеза гексаборида лантана, который до настоящего времени изучен мало.

Синтез должен включать следующие основные этапы[65]:

- поиск систем элементов и соединений, способных обеспечить получение материалов целевого назначения с требуемыми свойствами;
- прогнозирование основных параметров прохождения синтеза;
- эксперименты по синтезу целевого материала;
- определение характеристик полученных образцов и их испытания в условиях реальной эксплуатации.

При реализации СВС важным является определение факторов, обуславливающих формирование температурного поля, т.е. управление процессом горения [77].

Известно несколько путей управления СВС, которые применимы к конкретным стадиям синтеза и его параметрам. Основные стадии СВС: подготовка исходной шихты и образца на ее основе, синтез в режиме самораспространения волны горения и стадию охлаждения продуктов горения [78,79]. К изменяемым параметрам СВС можно отнести химический состав, стехиометрическое соотношение компонентов и распределение частиц по

размерам реагентов, начальные размеры образцов, начальные температуру и давление процесса.

Выделяют следующие способы управления процессом СВС[80-82]:

1. Традиционным способом управления самораспространяющимся высокотемпературным синтезом является управление на стадии подготовки шихты (изменение соотношения между содержанием компонентов системы, изменение степени разбавления шихты конечным продуктом или инертным компонентом), изменение параметров исходного образца и начальных условий синтеза. Изменение этих параметров может существенно повлиять на теплофизические характеристики процесса и, соответственно, на свойства конечных продуктов [82]. Достоинства методов на стадии подготовки стадии СВС состоят в простоте изменения параметров, а недостатки состоят в длительности процесса нахождения указанных параметров.

2. Альтернативным способом управления является воздействие на систему, приводящие к изменению энергетического выхода в образце в результате синтеза. К таким способам можно отнести[82-84]:

- добавление реакционно-способных или инертных добавок, изменяющих энергетический выход системы, что позволяет получать оптимальные температурные режимы синтеза целевого продукта.

- воздействие электрическими и магнитными полями, позволяет “распределять энергию” совершенно по-разному в исходной шихте и зоне химических реакций или в расплаве. Это позволяет не только расширить пределы распространения СВС-процесса и, соответственно, экономить дорогостоящие исходные материалы, но и влиять на его устойчивость, управлять режимами распространения волны, сочетать процесс получения продуктов с поверхностной закалкой токами высокой частоты и т.д.

- предварительная механическая активация компонентов системы, позволяющая повысить реакционную способность компонентов системы, путем изменения размеров частиц шихты и увеличения их удельно площади

соприкосновения; увеличить энергию запасенную в системе, без введения добавок, что позволяет повысить чистоту конечного продукта.

3. Управление на стадии охлаждения продуктов синтеза, заключается в изменении температурного режима охлаждения и типа используемой атмосферы. Достоинства состоят в возможности точной регулировки изменяемых параметров, к недостаткам относятся трудности контроля результатов воздействия без обязательного количественного анализа СВС-продуктов[84,85].

Способов применимых для управления на всех стадиях реализации СВ-синтеза не существует. Высокие значения температуры и скорости горения, а также малые времена синтеза создают существенные трудности для управления СВ-синтезом. Таким образом, важное место занимают методы управления, связанные с воздействием на исходный образец, среди которых наиболее часто используется способ управления на стадии подготовки исходной шихты, при котором варьируются размеры, состав и чистота исходных компонентов, структура и форма образцов.

Таким образом, при подборе параметров на стадии подготовки образца к синтезу можно достигнуть оптимальных условий протекания реакции синтеза обеспечивающих необходимую температуру и скорость протекания реакции, что позволит получить продукт высокой чистоты, без присутствия переходных фаз и побочных продуктов синтеза, удаляемых в процессе горения.

1.5 Постановка цели и задач исследования

Несмотря на то, что катодные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники, интерес к поиску и разработке новых катодных узлов не ослабевает. Малая степень изученности физико-технических процессов сопровождающих синтез гексаборида лантана в режиме СВ-синтеза подчеркивают актуальность разработки данной темы. Научный интерес представляет исследование влияние параметров синтеза на свойства конечного продукта и его эмиссионные свойства. Целенаправленное управление конечными свойствами продукта позволит изменить функциональные свойства, такие как фазовый состав, твердость, эмиссионные характеристики гексаборида лантана.

При выполнении данной работы внимание уделялось исследованиям влияния условий предварительной обработки шихты на фазовый состав синтезированного гексаборида лантана. В работе так же приведены исследования эмиссионных свойств гексаборида лантана таких как состояние эмитирующей поверхности, величина выводимой энергии и стабильность электронного пучка.

Технология СВС обладает значительными преимуществами перед традиционными технологиями и позволяет оптимизировать процесс получения керамических материалов для эмиссионной техники. Процесс, основанный на использовании внутренней химической энергии системы, позволяет проводить синтез при высокой температуре, малом времени синтеза, незначительных энергозатратах. Простота использованного оборудования, возможность синтеза продукта необходимого гранулометрического состава и свойств, так же указывают на целесообразность использования этого метода.

Поэтому были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать состав и технологические режимы получения методом СВС гексаборида лантана.

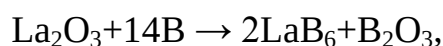
2. Определить оптимальные условия получения продукта.
3. Исследовать состав, структуру и физико-химические свойства конечного продукта и влияния параметров синтеза на свойства.
4. Изучить эмиссионные свойства полученных катодных материалов в режиме реальной эксплуатации.
5. Разработать технологию получения катодных материалов на основе гексаборида лантана с использованием механизмов управления процессом синтеза на этапе подготовки шихты.

Глава 2. Характеристика исходных материалов, методы исследования и техника эксперимента, методология работы

В данной работе рассматривается технология получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана методом СВС. При решении поставленных задач была выбрана совокупность методов, позволяющих корректно провести анализ фазового состава полученного гексаборида лантана, исследовать его структуру и эмиссионные свойства катодов, полученных на его основе катодов.

2.1. Характеристика исходных материалов

В качестве исходных компонентов для синтеза гексаборида лантана в режиме СВС, в соответствии со следующей экзотермической реакцией



использовались промышленно изготовленные порошки оксида лантана (марка ЛаО-Д, чистота 99,999 масс.%, содержание примесей не более $1 \cdot 10^{-2}$ вес.%, дисперсность 17,0 мкм) [ГОСТ 48-194-81] и аморфного бора (марка В-99V, чистота 99,99 масс.%, содержание примесей не более $5 \cdot 10^{-2}$ масс.%, дисперсность 5 мкм) [ТУ 1-92-154-90].

2.2. Оборудование и режимы СВ-синтеза гексаборида лантана

2.2.1. Технология СВС для синтеза гексаборида лантана

Синтез материалов методом СВС включает следующие этапы [85,86]:

1) смешивание порошков исходных реагентов, согласно стехиометрическому расчету по соответствующим уравнениям реакций, производилось в кубическом миксере ERWEKA, представляющем собой куб с расположенными внутри тремя штоками из нержавеющей стали, обеспечивающими более глубокую гомогенизацию смешиваемой шихты. (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 Кубический миксер ERWEKA

Эксперименты проводились не только с промышленно изготовленными порошками, но также с порошками, предварительно подвергнутыми механической активации компонентов. Для реализации механической активации в рассматриваемой системе La_2O_3 -В использовался активатор планетарного типа АГО-2С. Планетарные мельницы, по сравнению с другими аппаратами, обладают более высокой эффективностью и создают наибольшие структурные изменения в диспергируемых веществах, а также отличаются от других измельчителей траекторией движения загрузки, удельной силой воздействия на измельчаемые частицы и скоростью движения загрузки в рабочем барабане [86-89]. Воздействие на исследуемую систему в активаторе осуществляется в соответствии с

принципом гравитационного измельчения, реализующимся за счет взаимодействия двух центробежных полей.

На рисунке 2.2 представлена схема аппарата, а на рисунке 2.3 конструкция с барабанами в обоймах, в которые под давлением подается вода, прижимающая барабаны к стенке и выполняющая роль смазки и охлаждающей среды.

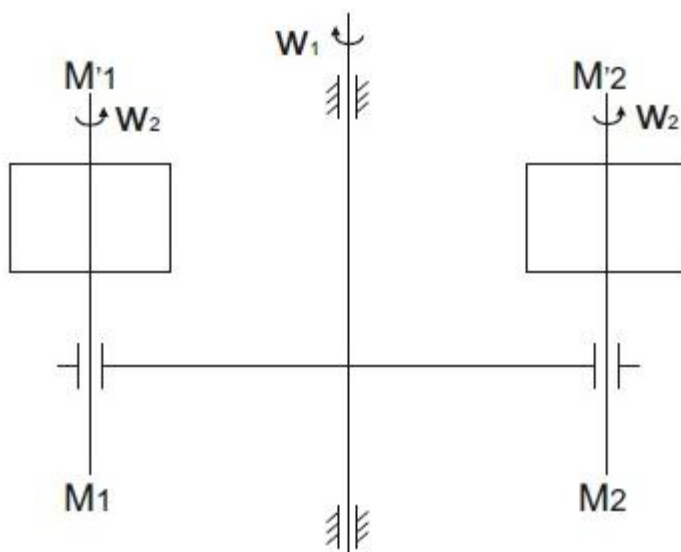


Рисунок 2.2 Схема активатора планетарного типа АГО-2С



Рисунок 2.3 Общий вид активатора планетарного типа АГО-2С

Как видно из схемы планетарной центробежной мельницы, частицы в барабане участвуют в двух движениях: относительно движения вокруг общей оси $O'O$ и вращении вокруг собственной оси $M'M$.

Внутри барабанов реализован преимущественно вихревой режим движения шаров совместно с измельчаемым веществом [90,91]. При таком режиме движущийся по пологой траектории материал заполняет весь объем барабана. В свою очередь, движущиеся шары описывают кривые, близкие к эллиптической траектории. Свободный пробег шаров в этом режиме значителен, и шар, двигаясь с большой скоростью до встречи со стенкой или другой частицей, разрушает материал преимущественно ударом[92-96,97].

Подготовленная шихта реагентов после смешивания в кубическом миксере загружалась в барабаны мельницы, где проводилась ее активация при вариации частоты вращения барабанов и времени обработки.

2) Сушка исходной шихты реагентов в условиях технического вакуума в течении 6 часов при температуре порядка 380-400K (рис.2.4).

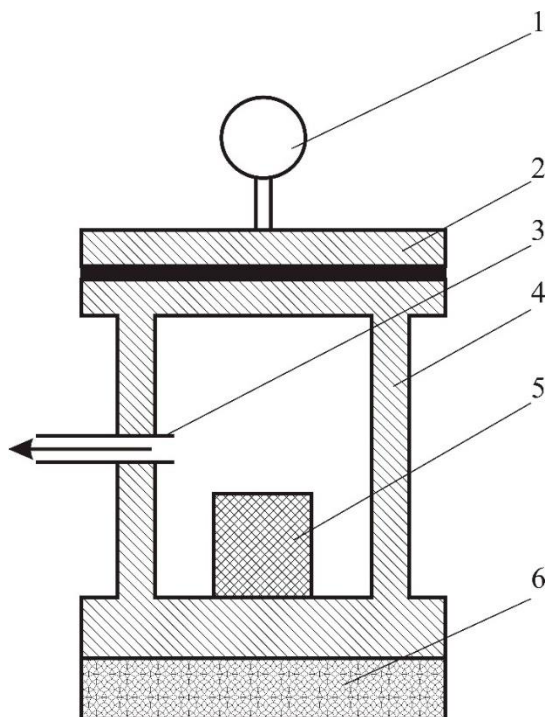


Рисунок 2.4 Схема установки для вакуумной сушки:

- 1 – манометр; 2 – крышка камеры; 3 – штуцер; 4 – стальная камера;
5 – кювета с шихтой; 6 – нагревательный элемент

3) Прессование исходной шихты в цилиндрические таблетки диаметром 12 мм с помощью гидравлического пресса при вариации значений плотностей материала, получаемых образцов путем изменения давления прессования.

4) Полученные образцы устанавливались в реактор (рис.2.5), где в атмосфере технического вакуума, созданного с помощью вакуумного насоса Becker U3.6, осуществлялся процесс синтеза. Подогрев образца и инициирование реакции синтеза производилось с помощью вольфрамовой нити, подключенной к линейному преобразователю тока. Регистрация температурных режимов проводилась с помощью вольфрам-рениевых термопар, подключенных к многоканальному счетчику импульсов Овен СИ8, с записью данных персональным компьютером.

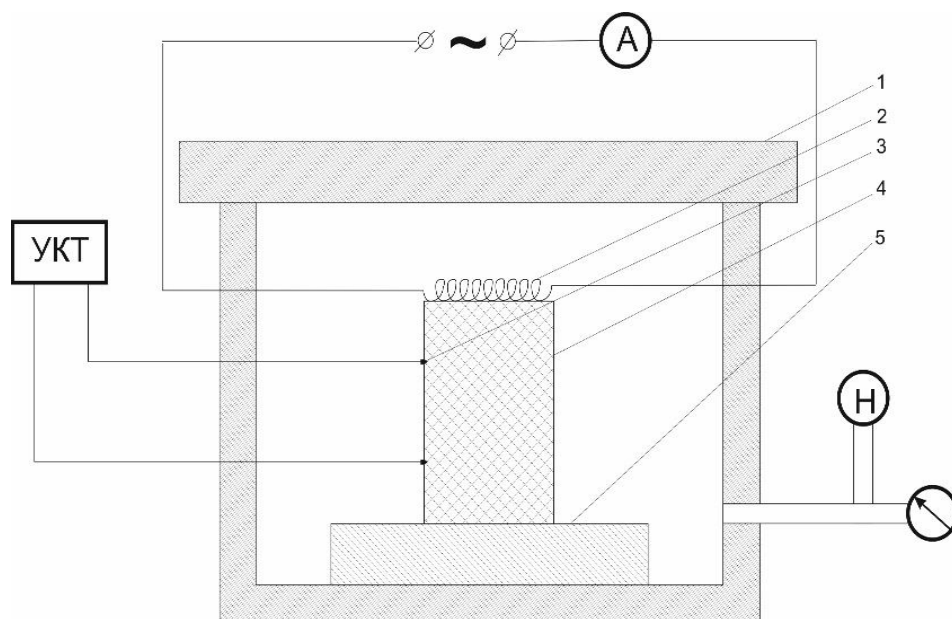


Рисунок 2.5 Схема экспериментальной установки для получения СВС-материалов: 1 – крышка реактора; 2 – вольфрамовая нить; 3 – термопара; 4 – синтезируемый образец; 5 – несгораемая подставка

2.3. Методы исследования свойств материалов на основе LaB_6 , полученных в режиме СВЧ

Для определения качественных и количественных параметров шихты компонентов и синтезированных материалов на основе гексаборида лантана был проведен ряд лабораторных анализов на различных стадиях работы.

На стадии подготовки шихты компонентов для определения параметров шихты был проведен гранулометрический анализ и определена удельная поверхность компонентов шихты.

После проведения синтеза полученный материал на основе гексаборида лантана был подвержен рентгенофазовому анализу, с целью определения содержания целевого продукта в образцах.

На всех этапах синтеза образцы подвергались электронно-спектрометрическому анализу для изучения микроструктуры образцов.

2.3.1. Методика определения распределения частиц по размерам

Гранулометрический анализ проводится с целью получения информации о распределении по размерам частиц в порошках, суспензиях и в других дисперсных объектах. Методы гранулометрического анализа весьма разнообразны: сухой и мокрый рассев на аналитических ситах, седиментационные, микроскопия, лазерная дифракция и другие [98].

Ставя задачу проведения гранулометрического анализ и выбирая метод, следует, прежде всего, уточнить, о каком размере частиц идёт речь. Действительно, только для сферической частицы размер можно задать одним числом, равным диаметру сферы. Подавляющее большинство реальных частиц в большей или меньшей степени отличается от сферы. Поэтому для описания размерных характеристик несферической частицы требуется больше параметров.

В тоже время при решении значительной части практических задач удобно использовать усреднённые параметры, позволяющие судить о «крупности» частиц. В большинстве случаев таким параметром может быть «диаметр эквивалентной сферы». Это диаметр сферы, которая имеет такой же объем (или вес), что и реальная частица. При использовании метода лазерной дифракции результатом измерения будет значение диаметра эквивалентной сферы. Однако, используя для анализа такие методы как седиментация, микроскопия, ситовой, определить диаметр эквивалентной сферы не удастся. Так, если для определения размеров частиц использовать ситовой метод (в соответствии с которым о размере частиц судят по тому проходит или не проходит частица через ячейку сита), то сферические частицы диаметром d и цилиндрические частицы диаметром d и длиной L одинаково хорошо пройдут через ячейку сита размером d , но диаметры эквивалентных сфер будут существенно отличаться [98,99]. Например, цилиндр диаметром 20 мкм и длиной 100 мкм соответствует эквивалентной сфере диаметром 39 мкм, т.е. практически в два раза больше, чем для сферы диаметром 20 мкм. При использовании метода седиментации эквивалентным размером частицы окажется диаметр сферы, эквивалентной по скорости осаждения. При проведении микроскопических исследований мы будем наблюдать проекцию реальной частицы. Таким образом, выбирая метод анализа, следует выяснить, какие размерные характеристики даёт метод.

В результате гранулометрического анализа в общем случае измеряется не размер частиц, а распределение по размерам частиц в пробе. На практике используют дифференциальную и интегральную форму представления распределений. В первом случае, распределение представляется в виде гистограммы, в которой высота столбика соответствует доле фракции с размером частиц, лежащем в некотором интервале от d до $d+\Delta$. Во втором случае, распределение описывается графиком, в котором по оси X откладывается размер частиц d , а по оси Y доля частиц с размером менее d [100].

При микроскопических исследованиях обычно подсчитывается число частиц в заданных размерных фракциях, методом лазерной дифракции, седиментации и ситовом определяются весовые (объемные) доли. Распределения по числу частиц и по объёму (весу) частиц можно пересчитывать одно в другое.

Наиболее эффективным и широко используемым методом для определения распределения размеров частиц является метод лазерной дифракции, использованный в данной работе. Принцип измерения заключается в следующем: лазерный пучок освещает кювету содержащую суспензию частиц, образовавшееся рассеянное излучение регистрируется под разными углами с помощью фотодиодной матрицы. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния осуществляется расчёт распределения по размерам частиц. Пропущенная через кювету суспензия вновь поступает в камеру насоса, таким образом частицы многократно проходят световой пучок.

Основные преимущества метода:

- Широкий диапазон измерений;
- Экспрессность;
- Высокая воспроизводимость - обеспечивается многократным усреднением результатов для большого числа частиц;
- Удобное представление результатов анализа

Измерение распределения частиц по размерам осуществлялось с помощью лазерной установки для измерения размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus (рис.2.6).



Рисунок 2.6 Анализатор частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus

В измерительном блоке один полупроводниковый лазер с излучением зеленого цвета используется для измерения частиц малого размера, а инфракрасный полупроводниковый лазер – для измерения более крупных частиц. Образец помещается на путь лазерного луча и, вследствие частичного отклонения лазерного излучения позади пробы, возникает характерное, кольцеобразное распределение интенсивности, которое и измеряется детектором.

2.3.2. Методика определения площади удельной поверхности компонентов шихты реагентов

Для определения эффективности механической активации шихты проводилось измерение удельной поверхности оксида лантана. Удельная поверхность является мерой силы взаимодействия твердого тела со средой (газ, жидкость или другое твердое тело). Со значением площади удельной поверхности связаны следующие характеристики материалов: химическая активность, электростатические свойства, светорассеяние, способность к агломерации, срок хранения и другие свойства. Определение удельной поверхности является одним из распространенных методов исследования показателей дисперсности материалов [101].

Для определения удельной поверхности наиболее широко используются сорбционные волюметрические (измерение объёма) анализаторы, основанные на методе низкотемпературной адсорбции азота. Суть метода состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец исследуемого вещества перед проведением анализа подвергается очистке нагревом в условиях вакуума или в динамической газовой атмосфере. После очистки в ячейку с образцом подается газ-адсорбат, молекулы которого, конденсируясь на поверхности образца, образуют монослой. Количество газа, ушедшее на образование монослоя, служит для определения величины удельной поверхности этого материала [101-102].

Перед измерением удельной поверхности образцов проводилась их термотренировка в станции предварительной подготовки образцов SorbiPrep с целью дегазации исследуемого образца. Образцы подвергались термическому нагреву в потоке инертного газа при 200 °С в течение 60 мин.

После предварительной подготовки удельная поверхность поверхности из изотерм в модели Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ-метод)

Определение удельной поверхности из изотерм в модели Брюнера – Эммета – Теллера (БЭТ-метод) [102]. Физическая адсорбция газов непористыми твердыми телами в большинстве случаев описывается изотермами адсорбции.

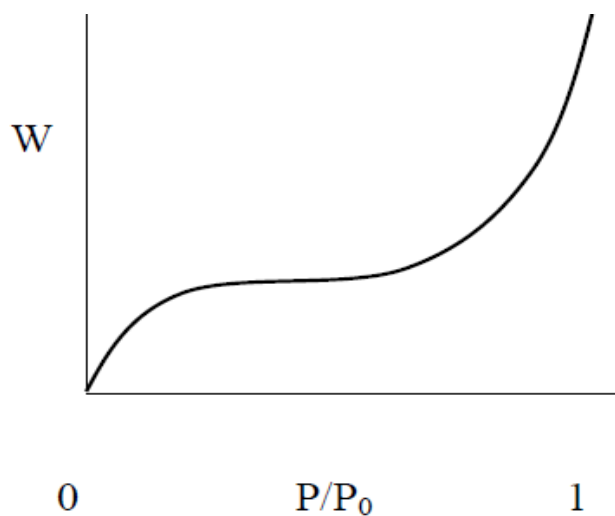


Рисунок 2.7. Диаграмма адсорбции

В принципе из такой изотермы адсорбции, полученной для данного газа на определенном образце твердого тела, можно определить емкость монослоя для этого образца, которую в свою очередь можно использовать для вычисления его удельной поверхности. Емкость монослоя определена как количество адсорбата, которое можно определенным образом разместить в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в одну молекулу – монослое – на поверхности единицы массы (1 г) твердого тела. Из емкости монослоя n_m (выраженной в молях адсорбата) в расчете на грамм адсорбента удельная поверхность S как поверхность 1 г твердого тела вычисляется по простому уравнению:

$$S = n_m s_m N_A,$$

где s_m – средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое. Если адсорбированное количество выражено в других единицах, вводится соответствующий коэффициент. Так, если адсорбция выражена в граммах, а s_m в нм^2 на одну молекулу, то

$$S = (x_m/M) s_m N_A \cdot 10^{-18},$$

где M – молекулярная масса адсорбата,

x_m – емкость монослоя в граммах на грамм твердого тела,

S – удельная поверхность в квадратных метрах на грамм.

Если емкость монослоя v_m выражена в виде объема газа при нормальных условиях (мл/г), то удельная поверхность составит:

$$S = (v_m/22414) \cdot s_m \cdot N_A \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{г}.$$

Чтобы получить величину емкости монослоя из изотермы, необходимо дать количественную интерпретацию последней. Ни одна из теорий, выдвинутых в разное время, не решает эту задачу полностью. Наиболее успешной и наиболее известной попыткой является теория Брунауэра, Эммета, Теллера. Хотя она основана на очень простой модели и поэтому неоднократно критиковалась, выдвинутое этими авторами уравнение, так называемое уравнение БЭТ, привело к замечательному успеху в определении удельной поверхности из изотерм адсорбции II типа.

Описание модели [102]. Теория БЭТ основана на модели адсорбции Лэнгмюра: поверхность твердого тела состоит из множества очагов адсорбции. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест.

Уравнения БЭТ для анализа экспериментальных данных удобно представить в виде следующего выражения, включающего в себя все основные параметры адсорбции (давление газа и насыщенных паров, массу газа и адсорбированного вещества, а так же константу БЭТ):

$$\frac{1}{\left(W\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Уравнение БЭТ (1) носит линейный характер и может быть использовано, если зависимость $1/[W(P_0/P)-1]$ от P/P_0 , который для большинства твердых веществ ограничен небольшим участком изотермы адсорбции, обычно для отношения P/P_0 в пределах от 0,05 до 0,35. Этот линейный участок для микропористых материалов соответствует относительно низким давлениям. Калибровочный график БЭТ показан на рисунке 2.8.

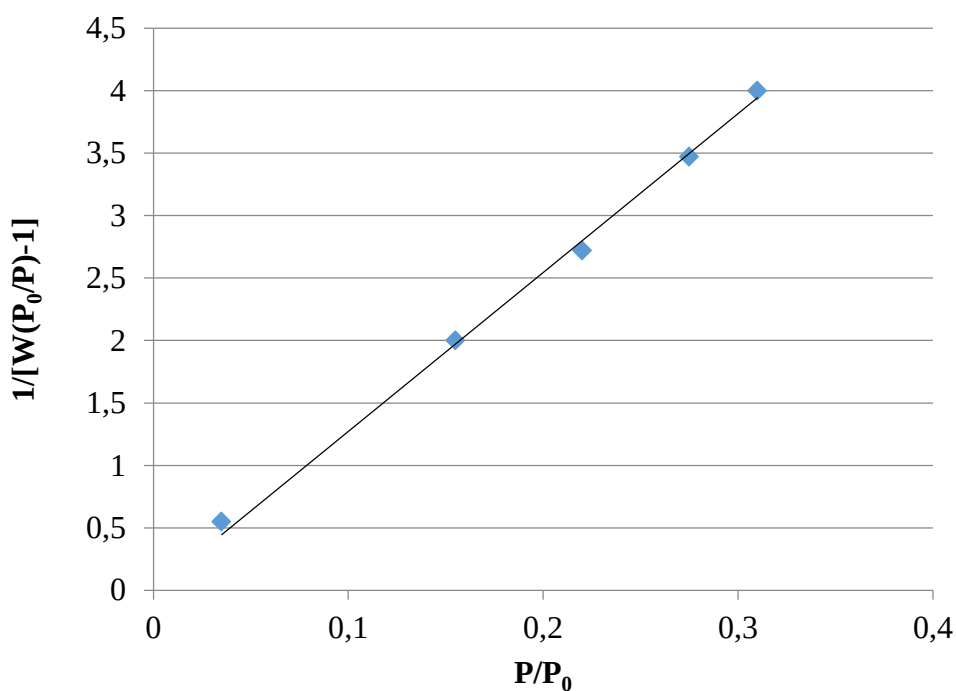


Рисунок 2.8 Калибровочный график БЭТ

Стандартная процедура метода БЭТ требует не менее трех точек в соответствующем диапазоне давлений. Вес монослоя адсорбата W_m можно получить из наклона s и отрезка i , отсекаемого прямой на оси ординат. Из уравнения (1):

$$s = \frac{C - 1}{W_m C}$$

$$i = \frac{1}{W_m C}$$

Из этой системы можно рассчитать W_m :

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

Следующим шагом в применении метода ВЕТ является расчет площади поверхности. Для этого необходимо знать площадь поперечного сечения посадочной площадки A_{cs} молекулы адсорбата. Тогда общую площадь поверхности пробы S_t можно представить, как:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2)$$

Азот является широко распространенным газом, используемым для определения площади поверхности, т.к. он предотвращает локальную адсорбцию. Доступный диапазон значений константы C для азота позволяет произвести расчет площади поперечного сечения исходя из свойств азота в жидкой фазе. Для плотноупакованного слоя жидкого азота (77 К) площадь поперечного сечения A_{cs} составляет $16,2 \text{ \AA}^2$. Удельную поверхность S вещества можно рассчитать из общей площади поверхности S_t и массы навески w по уравнению:

$$S = \frac{S_t}{w}$$

Одноточечный метод. Для рутинных измерений площади поверхности можно использовать упрощенную процедуру расчета с использованием только одной точки в линейном диапазоне кривой ВЕТ. Для азота значение C обычно

достаточно велико, чтобы гарантировать, что отсекаемый отрезок равен 0. В этом случае уравнение (1) значительно упрощается [102]:

$$W_m = W \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (3)$$

Измеряя количество азота, адсорбированного при одном относительном давлении (предпочтительно вблизи $P/P_0 = 0,3$), можно рассчитать W_m монослоя, используя уравнение (3) и уравнение для идеального газа:

$$W_m = \frac{PVM}{RT} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

Площадь поверхности можно затем получить из уравнения (2):

$$S_t = \frac{P \cdot V \cdot N \cdot A_{CS} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}{R \cdot T}$$

Сравнение одно- и многоточечного вариантов. Относительная погрешность, вносимая одноточечным вариантом метода ВЕТ относительно многоточечного, является функцией константы C и используемого относительного давления. Величину погрешности одноточечного метода можно определить, сравнивая вес монослоя, полученный по уравнению БЭТ (1) и по упрощенному уравнению (3). Решая уравнение (1) относительно W_m , получим [88, 89]:

$$W_m = W \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right) \cdot \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \cdot \frac{P}{P_0}\right]$$

Переписывание уравнения (3) дает:

$$W' = W \left[\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right] \cdot \frac{P}{P_0}$$

Относительная погрешность, присущая одноточечному методу,

$$\frac{W_m - W'm}{W_m} = \frac{1 - P/P_0}{1 + [P/P_0 \cdot (C-1)]} \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что для данного значения C , относительная погрешность уменьшается с повышением относительного давления. Следовательно, необходимо выбирать максимально возможное в диапазоне линейности относительное давление, если измерения проводятся по одноточечному варианту. Для всех видов проб, за исключением микропористых, предпочтительна величина P/P_0 около 0,3. Что касается микропористых проб, следует выбирать максимально допустимое давление.

В Таблице 2.2 приведены относительные погрешности для различных значений C , рассчитанные из уравнения (19) при $P/P_0 = 0,3$. При $C = 100$ относительная погрешность составляет 2%.

Таблица 2.2 Сравнение одно- и многоточечного варианта метода БЭТ

C	Относительная погрешность
1	0,70
10	0,19
50	0,04
100	0,02
1000	0,002
∞	0

Перед использованием одноточечного варианта для измерения площади поверхности следует определить C из кривой ВЕТ для многоточечного варианта.

$$C = \frac{s}{i} + 1$$

где s и i – наклон и отсекаемый отрезок, снятые с кривой ВЕТ. Естественно, что одноточечный вариант можно использовать для материалов такого же состава. Если C известна, для повышения точности можно скорректировать полученный результат с помощью уравнения (4).

Удельную поверхность образцов определяли на приборе СОРБИ-М (рис. 2.9) по 4-х точечному методу БЭТ [103]. В качестве газа-адсорбата использовался

газообразный азот ГОСТ 9293-74, в качестве газа-носителя использовался газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02.



Рисунок 2.9 Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии СОРБИ-М

2.3.3. Методика рентгенофазового анализа

В материалах, полученных при различных условиях, помимо целевого продукта, должны присутствовать и другие вещества, образующиеся на основе взаимодействий носящих стадийный характер и находящихся в зависимости от температуры процесса, которая, имеет неравномерное распределение по объему исследуемого образца, вследствие быстроты протекания реакции синтеза [104].

Особые сложности возникают при синтезе материалов, в состав которых входят вещества, образование которых идет по нескольким каналам реакции, реализующихся в смеси реагентов. В этой ситуации изучение фазового состава, как эксплуатационной характеристики катодных материалов, представляет особый интерес.

Для определения фазового состава, полученных в ходе синтеза материалов, был проведен их рентгенофазовый анализ.

Под рентгенофазовым анализом понимается совокупность методов исследования, в которых используется рентгеновское излучение для определения параметров кристаллической решетки твердых тел. Анализ базируется на том, что каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку с определёнными

параметрами. Поскольку расстояние между атомами сопоставимо с длиной волны рентгеновского излучения, то кристалл может служить для последних дифракционной решеткой [104]. Изолированный атом рассеивает излучение равномерно во все стороны в виде концентрированных волн. Энергия этого излучения рассеивается в разных направлениях неравномерно: усиливается по одним направлениям и гасится по другим. Усиление происходит по тем направлениям, где разность хода рентгеновских лучей равна целому числу волн.

Это правило интерференции справедливо для любого излучения. Образовавшиеся в результате рассеяния волны, распространяются только в особых направлениях. Принято полагать, что волны образуются вследствие дифракции.

Условия дифракции реальных трехмерно расположенных атомов более жестки, так как кристаллы не имеют гипотетического линейного порядка. Для упрощения рассмотрения принято рассматривать дифрагированный луч как результат отражения от одной из плоскостей атомной решетки. Любая трехмерная решетка рассматривается как совокупность бесконечного числа параллельных плоскостей, расположенных на равном расстоянии друг от друга. Отражение происходит от всех плоскостей кристалла, так как рентгеновские лучи проникают в глубь кристалла.

Условие дифракции рентгеновских лучей имеет вид [105]:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda, \text{ где}$$

n – порядок отражения ($n=1,2,3..$).

На данном условии дифракции базируются все методы исследования кристаллических тел. Оно используется для расчета всех межплоскостных расстояний, которые и являются характеристикой кристаллической решетки. Выполнение условия Вульфа-Брегга при регистрации изменения угла падения рентгеновского излучения регистрируется на рентгенограмме возникновением максимума. Интенсивность максимума зависит от количества атомов, составляющих данное семейство плоскостей, т.е. от заполненности атомной

плоскости. Интенсивность отраженного луча является количественной характеристикой изучаемого объекта.

Задачей рентгенофазового анализа является выявление природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основывается на том, что каждое кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором дифракционных максимумов разной интенсивности. Сущность качественного анализа сводится к сравнению данных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, полученными для большинства известных кристаллических соединений [105].

Современные установки для рентгеновского анализа включают в себя две основные части – устройство генерации первичных рентгеновских лучей и устройства для регистрации рентгеновских лучей, отраженных от образца либо прошедших через него. Кроме того, установки оснащаются держателями образцов, гониометрами для точного измерения углов и т.д.

Получение рентгенограмм для данной работы выполнялось на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 при использовании $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения (рис 2.10 и 2.11) [106].



Рисунок 2.10 Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000

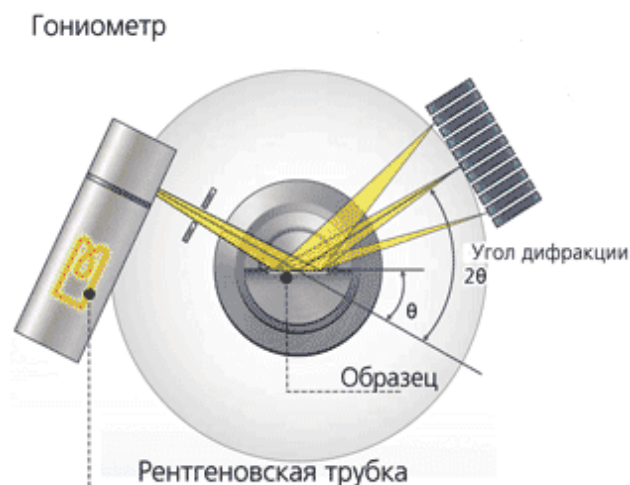


Рисунок 2.11 Схема рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000

Плоский образец располагается в центре окружности, по которой движется счетчик и на которой находится источник рентгеновских лучей. При этом образец вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы поверхность образца все время была касательной к окружности фокусировки, на которой расположен фокус рентгеновской трубки и центр образца. Это условие выполняется, если угловая скорость счетчика в два раза превышает скорость вращения образца. Изменение углов поворота достигается с помощью гониометра, в работе диапазон углов сканирования изменялся от 10 до 100 град. Скорость сканирования – 1 град/мин.

Рентгеновский луч после прохождения через диафрагмы отражается от образца и попадает на счетчик, где преобразуется в излучение, которое преобразуется в электрический сигнал, который регистрируется пересчетной схемой и записывается в отчет об измерении, для последующего сравнения с эталонной библиотекой, для идентификации фаз образца. В работе расшифровку полученных рентгенограмм проводили методом Ритвельда с использованием базы данных рентгеновской дифракции JCPDS [106-108].

2.3.4. Электронно-спектрометрический анализ

Исследование микроструктур исходных веществ и продуктов СВС проводили с помощью растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Для проведения металлографических исследований образцы заливались эпоксидной смолой, далее образцы подвергались шлифованию и полировке.

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) основан на зондировании поверхности изучаемого образца [109]. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром до 5-10 нм) пучком электронов – так называемым электронным зондом. Растровая электронная микроскопия обладает достаточной глубиной резкости, позволяет исследовать структуру всей поверхности объектов при малых увеличениях и детально изучать интересующий участок при больших увеличениях. Морфология частиц исходных компонентов и продуктов горения исследовалась с помощью электронного микроскопа JEM-100CXII с растровой приставкой ACID-4D (JEOL, Япония), а также растрового электронного микроскопа марки Jeol SM- 894 и PHILIPS SEM 515.

Сведения о кристаллической структуре изучаемых материалов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронно-дифракционного анализа [83], который осуществлялся на приборе ЭМ - 125. Распределение концентраций элементов по образцу изучали методом локального рентгеноспектрального анализа на рентгеновском микроанализаторе «CAMEBAX MICROBEAM».

2.4. Методология работы

Исследования выполнены с использованием фундаментальных основ и закономерностей современного материаловедения и физической химии и опираются на работы ведущих ученых в исследуемой области.

Основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в теоретически обоснованном формулировании научной гипотезы, планировании и выполнении экспериментов, связанных с получением гексаборида лантана, выявлении критериев качества готового изделия, описании закономерностей его получения при механической активации, разработке и оценке технологии и материалов на основе гексаборида лантана. Методологическая схема исследования представлена на рис. 2.12.

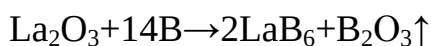
Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованных лабораторий ТПУ, необходимым числом проб и образцов в сериях для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95.



Рис.2.12 Методологическая схема работы

Глава 3. Физико-химические процессы синтеза гексаборида лантана в СВС-режиме

Синтез гексаборида лантана проводился на основании системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ по реакции



исходная шихта, которой состоит из следующих компонентов (мас.%): La_2O_3 – 65, B – 35. В результате экспериментов было установлено, что при наличии бора в системе более 37 мас.% в конечном продукте наблюдается наличие несвязанного аморфного бора, что отрицательно сказывается на функциональных свойства конечного продукта через образование летучих оксидов бора при рабочих параметрах катодных узлов. При уменьшении содержания бора в шихте менее 32 мас.% в синтезированных образцах присутствует переходная фаза бората лантана (LaBO_3), таким образом, синтез целевого продукта останавливается на промежуточной фазе ввиду недостатка бора. Оптимальное количественное соотношение компонентов шихты определяется условиями быстрого протекания синтеза в реакции послойного горения, в результате которого получают образцы с высоким содержанием гексаборида лантана.

Процесс синтеза гексаборида лантана методом СВС в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ протекал в течении 5 минут при большом количестве подведенной теплоты (температура - 1400 K) без использования дополнительных способов управления реакцией синтеза, в процессе синтеза наблюдалось быстро затухающее очаговое горение.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.1) в продуктах синтеза, наряду с целевым продуктом (гексаборид лантана), присутствует борат лантана (LaBO_3) и оксид бора (B_2O_3). Наличие этих фаз свидетельствует о недостаточной

реакционной способности компонентов системы, в результате чего образуются промежуточные продукты реакций синтеза целевого продукта и непрореагировавшие исходные компоненты.

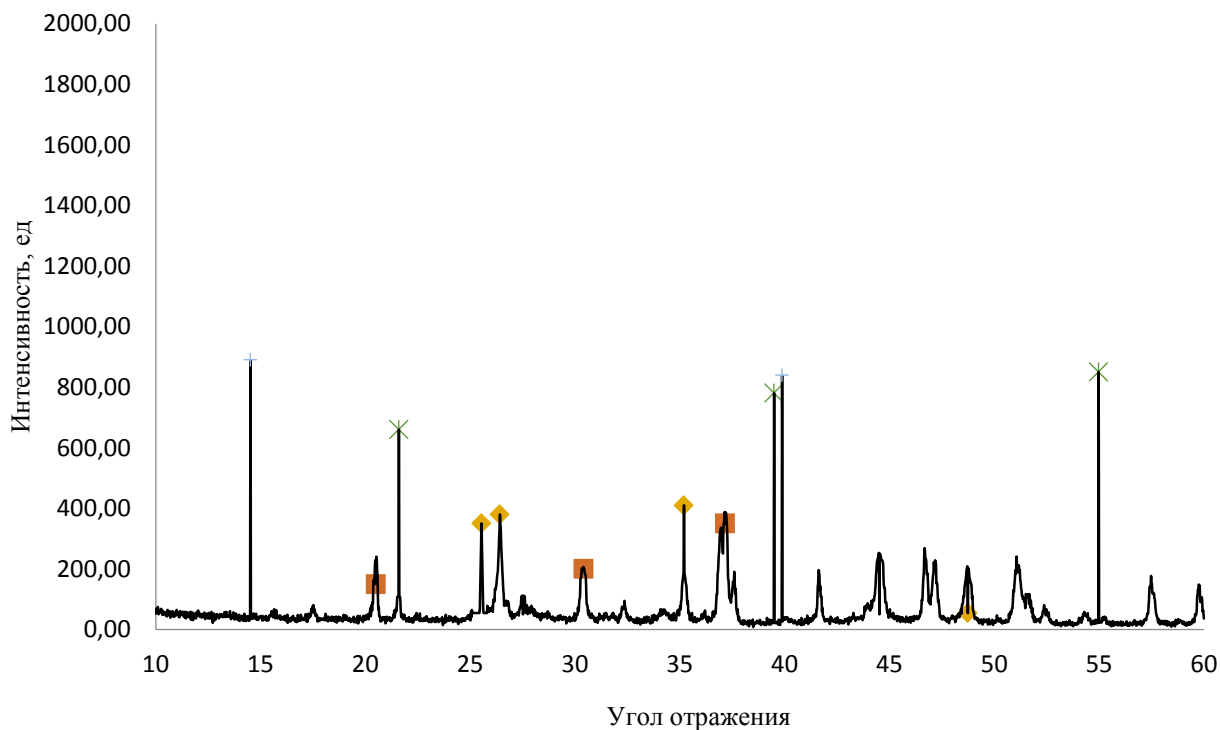
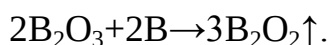
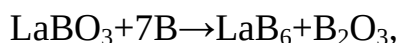


Рисунок 3.1 Рентгенограмма продуктов синтеза СВС-методом
гексаборида лантана в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$

■ LaB_6 ◆ LaBO_3 ✱ La_2O_3 + B_2O_3

Синтез в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ характеризуется стадийностью с протеканием следующих реакций:



Формирование фазовых превращений в рассматриваемой системе в большей степени зависит от температурного режима протекания реакции синтеза. Учитывая то, что СВС рассматривается как направленный управляемый синтез, важными являются факторы, обуславливающие формирование температурных полей в процессе синтеза, т.е. управление процессом горения для получения

целевого продукта высокого качества.

Известно несколько путей управления СВС, которые реализуются на различных стадиях синтеза. Наиболее часто используемым способом является управление на стадии подготовки исходной шихты. Для двухкомпонентных систем основными параметрами, влияющими реакцию синтеза, являются следующие [74-82]:

- плотность исходного образца;
- начальная температура образца;
- изменение параметров компонентов исходной смеси путем механического воздействия на систему.

3.1. Влияние плотности исходной системы на синтез гексаборида лантана в СВС-режиме

Для исследования влияния плотности исходной системы на синтез целевого продукта в режиме СВС была проведена серия экспериментов по изготовлению образцов различной плотности, их синтезу и дальнейшему анализу физико-химических параметров продуктов синтеза.

После смешивания порошков, согласно стехиометрическому соотношению, в кубическом смесителе производилось прессование образцов в цилиндрические таблетки диаметром 10 мм [110].

Всего было подготовлено 10 серий образцов по 3 таблетки в каждом. Параметры полученных образцов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры образцов при различном давлении прессования

№	1	2	3	5	6	7	8	9	10
P, МПа	5	8	10	13	15	17,5	20	25	30
ρ , г/см ³	2,003	2,152	2,176	2,193	2,219	2,310	2,358	2,363	2,368

На рисунке 3.2 представлена зависимость плотности образцов от давления прессования.

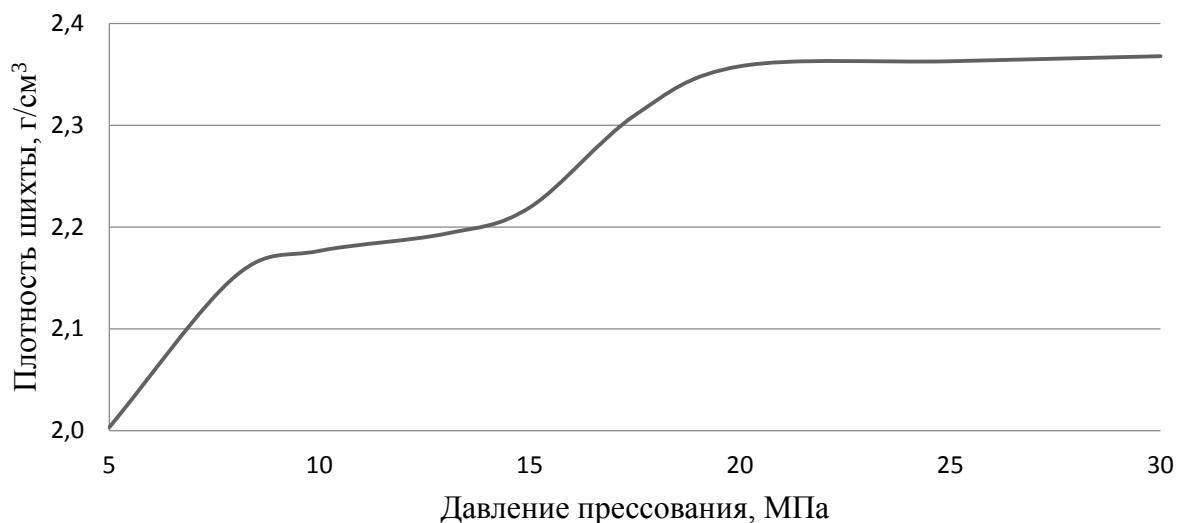


Рисунок 3.2 Зависимость плотности образцов от давления прессования

На рисунке наблюдается четыре стадии холодного прессования:

- на первой стадии (5-9 МПа) под действием осевого давления происходит структурное уплотнение состава.
- на второй стадии (9-14 МПа), когда укладка частиц в основном закончилась, происходит уплотнение состава вследствие деформации гранул и частиц. Она начинается с отдельных контактных точек и распространяется затем по всему объёму прессуемого материала.
- на третьей стадии (14-20 МПа) происходит деформация прессуемого состава, а также разрушение входящих в состав хрупких материалов с образованием новых контактных поверхностей. Основное усилие на этой стадии расходуется на преодоление упругопластичной деформации частиц состава. Порошкообразный состав приобретает определённую форму и прочность, которая обусловлена механическим сцеплением и межмолекулярным воздействием материалов, входящих в состав, а также действием электростатических сил. Под влиянием давления происходит сближение частиц состава и увеличение поверхности контактов.

– на четвёртой стадии (более 20 МПа) происходит упругое сжатие прессуемого элемента. Под нагрузкой элемент уменьшается в осевом направлении, после снятия нагрузки происходит некоторое расширение размера (релаксация).

Используя приведенную зависимость, можно получать необходимую плотность образца в зависимости от приложенного давления. При увеличении давления прессования образца его плотность увеличивается до определенного предела ($2,35 \text{ г/см}^3$). Как видно из графика, приложение давления прессования более 20 МПа не оказывает влияние на плотность образца.

Далее полученные образцы помещались в СВС-реактор, где в условиях низкого вакуума (5 кПа) проводился синтез. Регистрация температурных режимов проводилась с помощью термопар, размещенных у поверхности образца.

В образцах, плотность которых находилась в диапазоне от 2 до $2,2 \text{ г/см}^3$, наблюдались локальные очаги горения со значительными перепадами температуры по объему образца, вследствие большого теплоотвода с поверхности образца. Таким образом, можно предположить, что СВ-синтез гексаборида лантана в системах с плотностью в диапазоне $2\text{-}2,2 \text{ г/см}^3$ протекать не будет.

Горение наблюдалось только в образцах с плотностью выше $2,2 \text{ г/см}^3$. На рисунке представлена характерная термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ (рис.3.3).

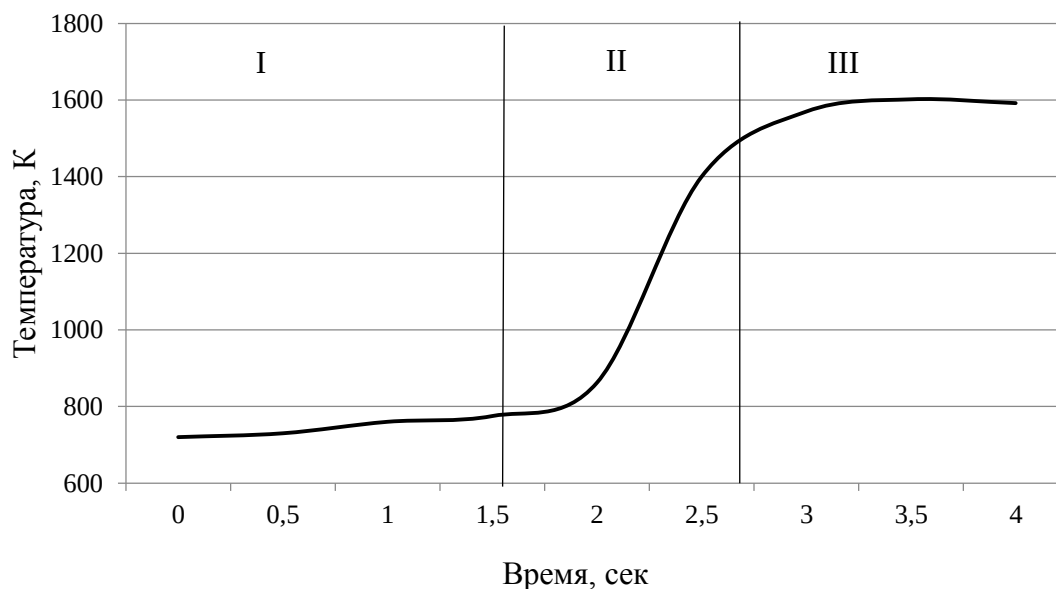


Рисунок 3.3 Термограмма горения образца

В начале процесса горения (I область) шло равномерное нагревание исходного образца до температуры инициации реакции синтеза, затем при температуре 700–800°C инициировалась волна горения, которая распространялась по поверхности образца (II область). При этом температура образца быстро росла до температуры 1500°C, после чего стабилизировалась. На заключительной стадии горение осуществлялось в изотермическом режиме при температуре 1550°C (III область).

На рисунке 3.4 представлены термограммы горения образцов с плотностями в диапазоне 2,2–2,4 г/см³.

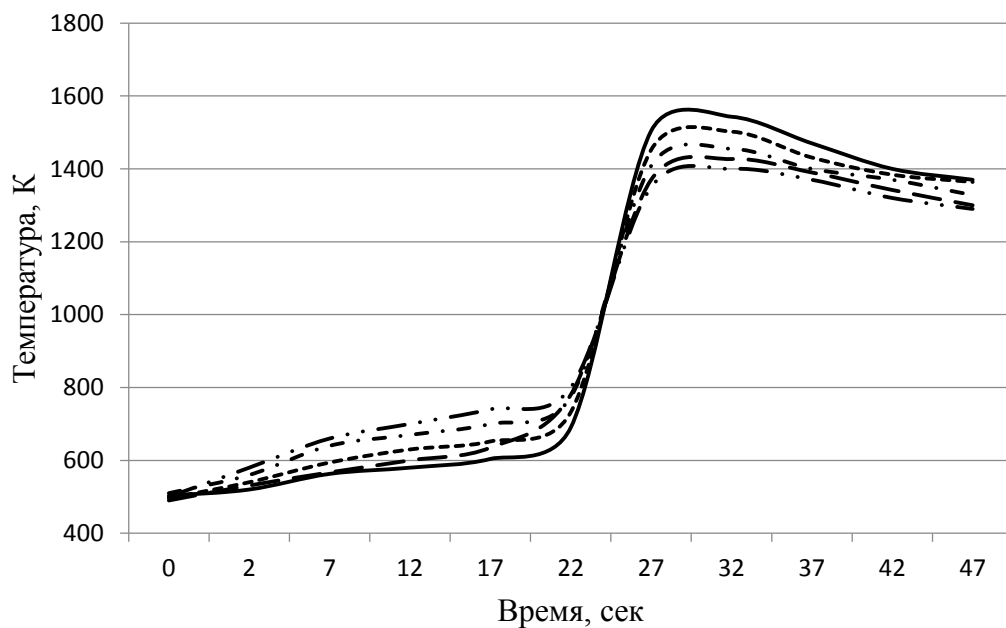


Рисунок 3.4. Термограммы горения образцов с различной плотностью

— · · 2,22 г/см³ — — — 2,31 г/см³ - - - 2,34 г/см³ - - - - 2,36 г/см³ — 2,37 г/см³

Изучение исследуемой системы показало, что распространение волны горения наблюдается в случаях, когда величина плотности системы составляет около $2,2 \text{ г/см}^3$ и выше для любых значений температуры предварительного подогрева. Однако, при плотности системы исходной шихты около $2,4 \text{ г/см}^3$, имело место разрушение образцов в процессе синтеза по причине значительного роста энергетического выхода реакций, протекающих в единице объема образца.

3.2. Влияние температуры предварительного подогрева образцов на синтез гексаборида лантана

Вторым способом управления процессом СВС, рассматриваемым в рамках данной работы, является изменение начальной температуры процесса синтеза, путем нагрева исследуемых образцов перед синтезом. При этом начальная температура процесса будет оказывать влияние на формирование макрокинетических (скорость реакции синтеза, начальная температура) и термодинамических (энтальпия и теплоемкость) параметров системы [111,112].

С учетом результатов полученных в предыдущем разделе, для исследования влияния температуры предварительного подогрева были подготовлены образцы плотностью $2,3 \text{ г/см}^3$. Величина предварительного подогрева варьировалась от комнатной температуры до 500 К.

Синтез проводился по технологии, описанной в разделе 2.2.

При значениях начальной температуры до 400 К устойчивой волны горения не наблюдалось, либо наблюдались локальные очаги горения по поверхности образца, которые не переходили в фазу объемного горения. Таким образом можно сделать вывод, что температура предварительного подогрева образца в диапазоне от комнатной до 400К, не оказывает влияние на СВ-синтез в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$.

Устойчивое горение наблюдалось только в образцах с температурой предварительного подогрева выше 400 К. На рисунке 3.5 представлены термограммы горения образцов с начальной температурой подогрева в диапазоне 400-500 К. В начале процесса горения наблюдалось равномерное нагревание образца до температуры инициации СВС-процесса. При температуре 600 – 750 К на верхней поверхности образца инициировалась волна горения, которая распространялась по поверхности. На заключительной стадии горение осуществлялось при температуре 1400–1500 К.

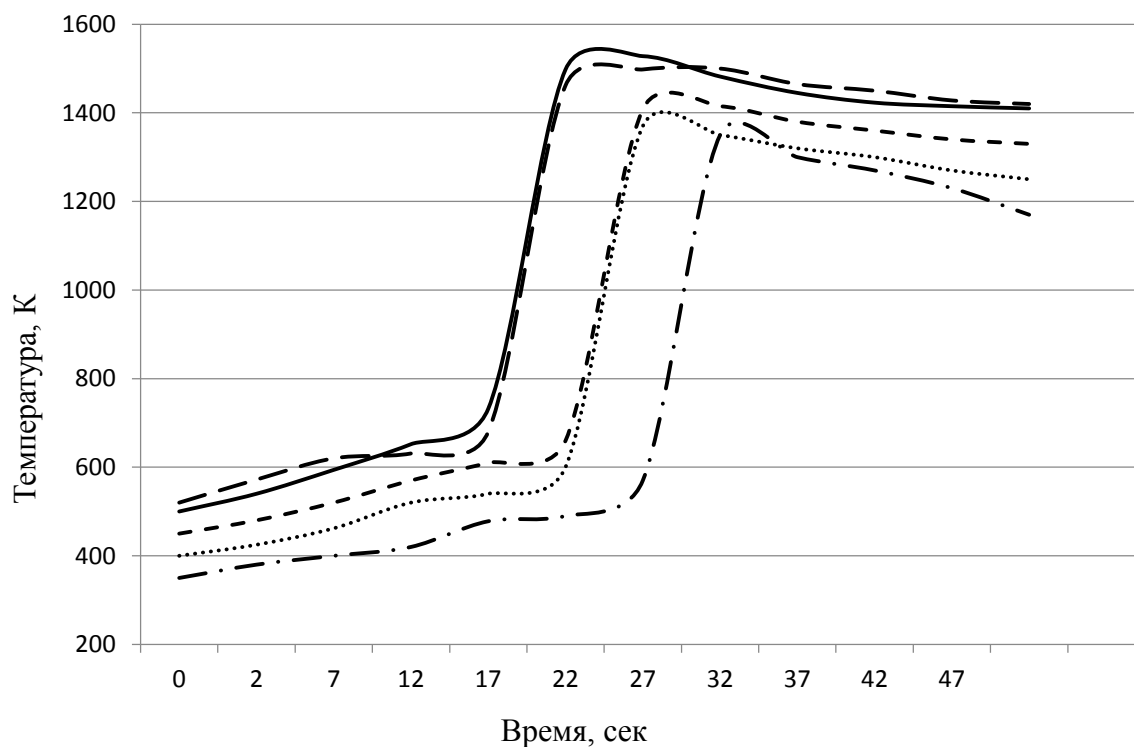


Рисунок 3.5 Термограммы горения смеси $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ при различной предварительной температуре подогрева

— · — 400 К 420 К - - - 460 К — 500 К — — — 550 К

Установлено, что при увеличении температуры подогрева исследуемого образца выше 500 К, не происходит изменение температуры во фронте горения при плотностях образца обеспечивающих условия протекания процесса горения.

На основании проведенной серии экспериментов отработаны основные этапы процесса получения эмиссионных материалов на основе гексаборида лантана и отработана технология СВ-синтеза материалов:

- подготовка шихты реагентов согласно стехиометрического расчета реакции синтеза;
- смешивание реактивов в кубическом смесителе ERWEKA в течение 2 часов с последующей вакуумной сушкой в течение 2-3 часов;
- изготовление образцов путем прессования до плотностей в диапазоне 2,3-2,35 г/см³;
- предварительный подогрев образцов до температуры 400 К.

В ходе экспериментов установлено, что протекание реакции горения в наибольшей степени зависит от ряда условий подготовки и проведения синтеза. В материалах, полученных при различных параметрах прохождения реакции горения, помимо целевой фазы могут присутствовать и другие, образующиеся на основе участвующих в реакциях компонентов, так как большинство взаимодействий носят многостадийный характер и зависят от температуры процесса. Таким образом, изучение фазового состава синтезированных образцов является необходимым для разработки технологии получения.

Для определения фазового состава полученных в ходе синтеза материалов был проведен их рентгенофазовый анализ. На рисунках 3.6 и 3.7 представлена рентгенограмма, полученная при анализе образца плотностью $2,3 \text{ г/см}^3$, температура предварительного подогрева составляла 500 и 400 кельвин соответственно.

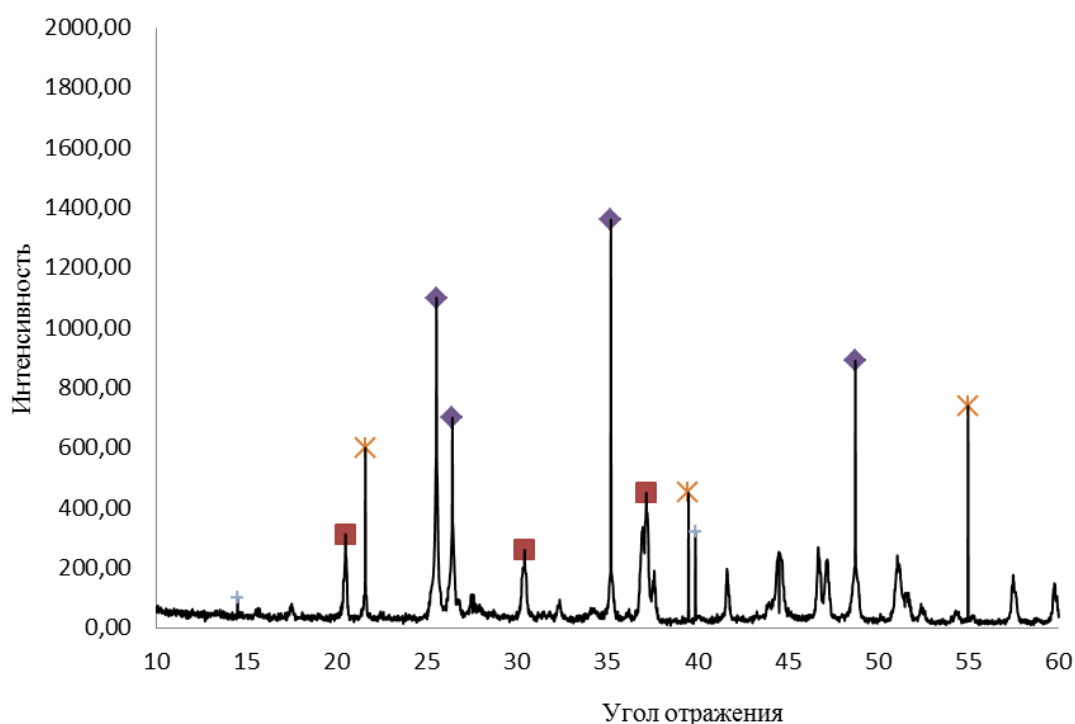


Рисунок 3.6 Фазовый состав образца плотностью $2,3 \text{ г/см}^3$, температура предварительного подогрева 500K

■ LaB6 ◆ LaBO3 ✕ La2O3 + B2O3

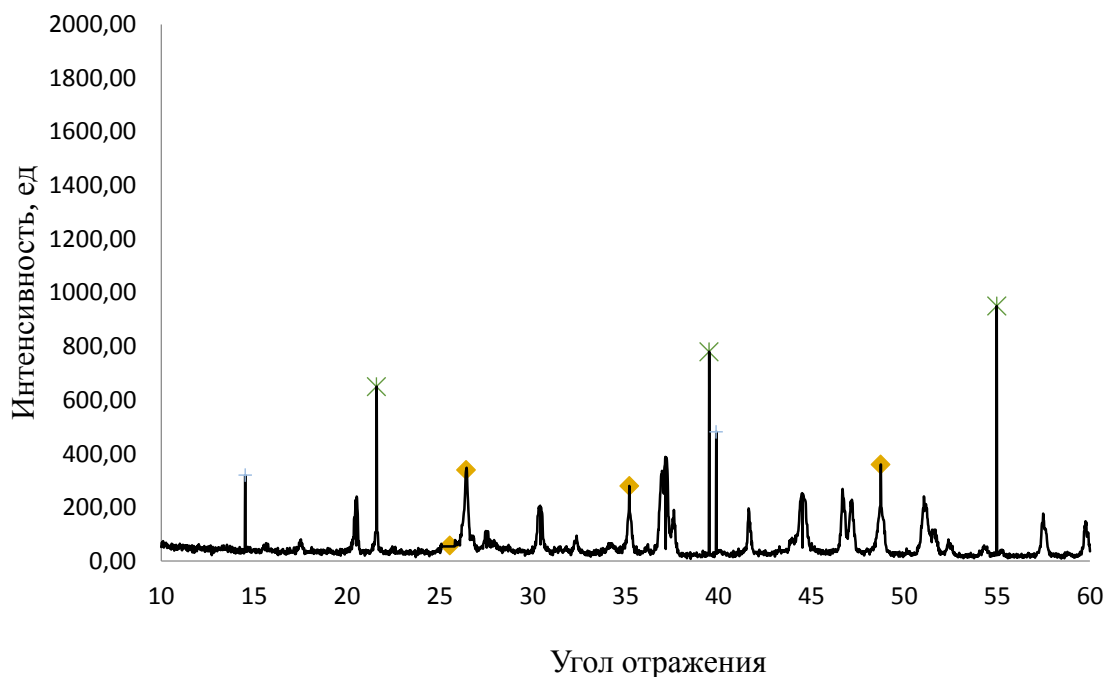


Рисунок 3.7 Фазовый состав образца плотностью 2,3 г/см³, температура предварительного подогрева 400К

◆ LaBO₃ ◆ La₂O₃ + B₂O₃

Проведенный анализ показал, что образование конечного продукта гексаборида лантана происходит в количествах (максимум 45%), недостаточных для обеспечения стабильных эмиссионных свойств, либо останавливается на образовании промежуточной фазы LaBO₃, ввиду недостаточной реакционной способности системы, связанной с недостаточным контактом между взаимодействующими частицами или недостатком энергии, запасенной в системе, так же в синтезированных образцах присутствуют исходные реагенты (таблица 3.1).

Таблица 3.1 Фазовый состав образцов, синтезированных при различных предварительных параметрах, масс. %

	Плотность образца											
	2,2 г/см ³				2,3 г/см ³				2,4 г/см ³			
Температура подогрева, К	LaB ₆	LaBO ₃	La ₂ O ₃	B ₂ O ₃	LaB ₆	LaBO ₃	La ₂ O ₃	B ₂ O ₃	LaB ₆	LaBO ₃	La ₂ O ₃	B ₂ O ₃
300	27	26	32	15	30	27	28	15	30	27	25	18
350	32	23	34	11	38	21	24	17	32	24	23	21
400	38	17	28	17	45	16	22	17	38	19	20	23
450	36	16	30	18	43	18	20	19	43	11	21	25
500	38	14	33	15	40	21	23	16	40	17	20	23

Таким образом, использованных способов управления процессом СВ-синтеза на стадии подготовки шихты (увеличение плотности образцов и предварительный подогрев образца) оказалось недостаточно для обеспечения необходимой глубины превращения в образцах и, следовательно, не получен необходимый монофазный продукт, обеспечивающий стабильные эмиссионные характеристики катодов.

Необходимо рассмотреть альтернативные способы управления процессом СВ-синтеза на стадии подготовки шихты исходных компонентов для получения монофазного продукта.

3.3. Влияние механической активации шихты на синтез гексаборида лантана

Среди способов активации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза можно выделить следующие [113-120]:

- изменение энергетического баланса в системе;
- изменение электро-магнитных параметров образца.

Все эти методы в той или иной степени оказывают влияние на режим протекания реакции горения и, как следствие, на свойства конечных продуктов синтеза.

Одним из перспективных методов интенсификации физико-химических процессов является механическая активация [120-125]. В ее основе лежит изменение реакционной способности твердых веществ под действием механических сил. Удар и трение – основные способы механического воздействия на твердые тела при измельчении. Они вызывают следующие физические явления[126-130]:

- приводят к нарушению сплошности материалов и увеличивают свободную поверхность веществ;
- вызывают упругие пластичные деформации. Релаксация деформаций и остаточных напряжений в твердых телах при невысокой температуре протекает достаточно медленно, и, следовательно, вещество, подвергнутое действию механических сил, какое-то время обладает запасом «избыточной» энергии;
- искажение кристаллической решетки материала, что является причиной возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций;
- нарушение сплошности измельчаемого материала приводит к разрыву химических связей вещества;
- тонкое измельчение, в конечном счете, приводит к частицам такого размера, которые соизмеримы с размерами кристаллической решетки.

Дальнейшее диспергирование неминуемо влечет соответствующие изменения термодинамических характеристик вещества и его реакционной способности.

Для измельчения твердых веществ применяют аппараты различных конструкций, различающихся видом механического воздействия на вещество: в одном случае это может быть раздавливание, в других – удар, раскалывание, истирание и т.д. В современных измельчителях сочетаются два и более вида таких воздействий [130-141].

Известно, что «активность» порошка можно увеличить, если подвергнуть его механическому помолу в шаровой, планетарной, вихревой мельницах.

Измельчение веществ осуществляется путем последовательного дробления частиц мелющими телами на более мелкие. По размерам образующихся частиц различают три вида измельчения: грубое (0,1-1 мм), среднее (0,01-0,1 мм) и тонкое ($<0,01$ мм) [142-144]. Процесс получения тончайших порошков и высокодисперсных суспензий определяют более узким понятием – диспергирование. Параметрами, характеризующими степень диспергирования, являются удельная поверхность порошка и гранулометрический состав, который задается обычно в виде функций распределения частиц по фракциям. В качестве характеристик дисперсности удобней применять удельную поверхность, так как функции гранулометрического состава являются сложными [145-147].

Для тонкого измельчения (диспергирования) применяют аппараты, обладающие высокой энергонапряженностью. Энергонапряженность можно определить как поток механической энергии, приходящийся на единицу массы порошка. При их использовании возрастает роль сопутствующих процессов, таких как: дефектообразование в объеме твердых веществ, химические реакции в момент диспергирования за счет образования активных поверхностных атомов (короткоживущих активных центров). Эти центры появляются на свежееобразованной поверхности. Ими могут являться валентнонасыщенные состояния поверхностных атомов, слабо радикальные состояния. Время их жизни 10^{-4} - 10^{-7} секунд [148-149]. Процесс рождения центров характеризуется

постоянной скорости и интенсивностью поглощения энергии веществом. Процесс гибели таких центров идет по двум механизмам: самопроизвольная гибель или гибель в результате реакции. Вклад этих сопутствующих процессов может быть настолько велик, что повлияет на физические и химические свойства вещества и существенно изменит всю картину процесса диспергирования. С этой точки зрения диспергирующие аппараты уже рассматриваются как активаторы физико-химических процессов.

Одним из главных положений механической активации является то, что может быть механическая активация без измельчения, но не может быть измельчения без механической активации. Отсюда следует, что нельзя разделить измельчение и активацию: любое измельчение - есть активация, так как под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества, хотя бы за счет увеличения поверхностной энергии [150-153].

Активация измельчением, как новый способ ускорения физико-химических процессов, находит все большее применение в процессах растворения веществ, технологии угля, активировании поверхности ценных компонентов смесей. Перспективным направлением использования активации является подготовка композиционных смесей.

3.3.1. Процессы, протекающие в шихте при механической обработке

Для реализации механической активации в рассматриваемой системе La_2O_3 -В использовался активатор планетарного типа АГО-2С.

К параметрам, оказывающим влияние на эффективность диспергирования и активации, относятся также плотность и размер шаров, объем, заполняемый шарами, соотношение массы шаров и массы обрабатываемого вещества, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Параметры активатора планетарного АГО-2С

Плотность шаров, кг/м ³	Масса одного шара, г	Радиус Шара, мм	Объем заполняемый шарами в объеме барабана	Отношение массы шаров к массе обрабатываемого вещества	Максимальная центробежная сила относительно силы тяжести
7860	0,8	5	60 мл (45%)	10/1	60g

Эксперименты проводились по одинаковой методике при постоянных параметрах, приведенных в таблице 3.2, в дальнейшем при описании экспериментов будут указаны следующие сведения: частота вращения барабанов мельницы, время измельчения, размеры частиц в диспергируемой системе, удельная площадь поверхности компонентов.

Подготовленная шихта реагентов после смешивания в кубическом миксере загружалась в барабаны мельницы, где проводилась ее активация при следующих параметрах:

- частота вращения барабанов – 10, 20, 30, 40 Гц;
- время обработки – 5 - 60 минут (шаг 5 минут).

После проведения активации был произведен гранулометрический и рентгенофазовый анализ шихты.

Размер частиц и неоднородность полученной шихты были исследованы с помощью электронного микроскопа Philips CM 30 и лазерного дифракционного анализатора частиц Shimadzu SALD-7101.

На рисунке 3.8 представлен гранулометрический состав шихты до проведения механической активации в планетарной шаровой мельнице.

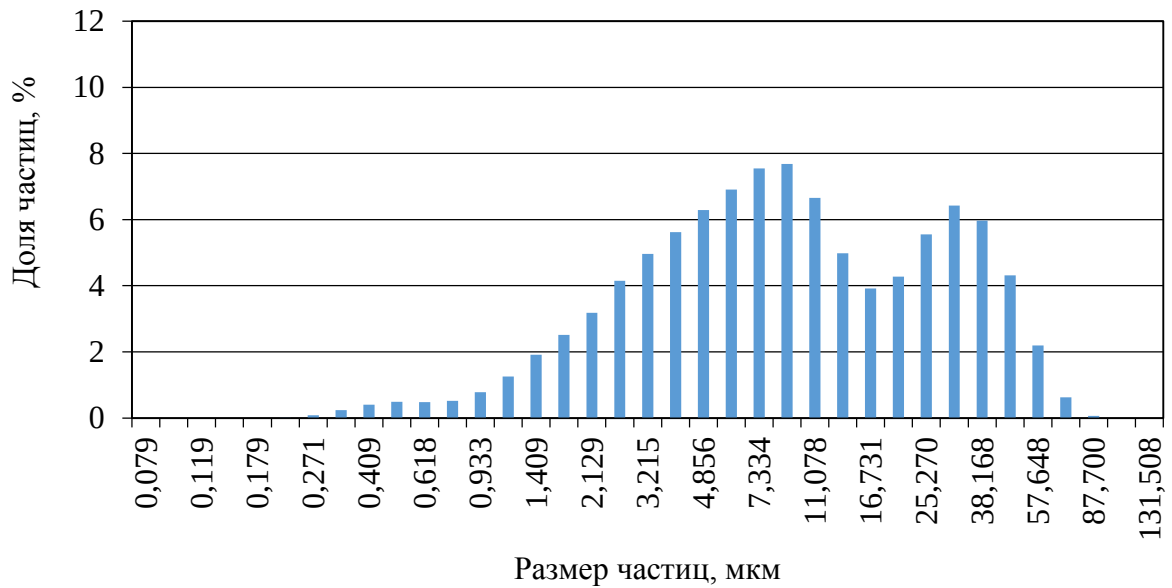


Рисунок 3.8. Гранулометрический состав шихты без механической активации

Для подтверждения наличия больших частиц в шихте до механической активации были сделаны снимки на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515, на которых отчётливо видны частицы большого размера (рисунок 3.9).

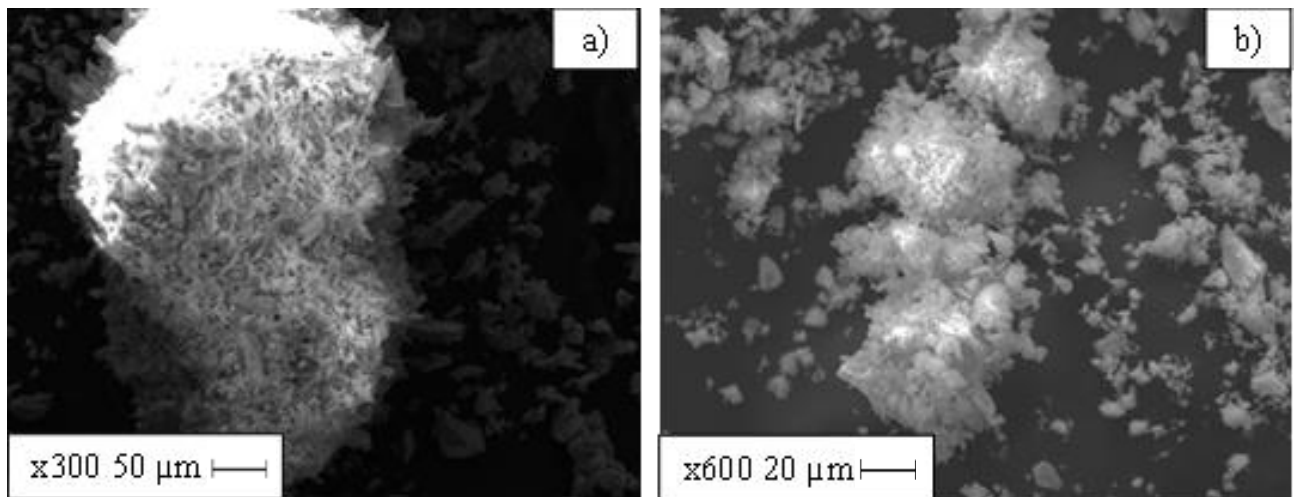


Рисунок 3.9 Фотографии порошка смеси ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{V}$) до механоактивации при увеличении а) в 300 раз; б) в 600 раз.

Гранулометрический анализ большинства образцов показал, что после механической активации наблюдается смещение максимумов распределения размеров частиц в сторону уменьшения (рис. 3.10 и 3.11).

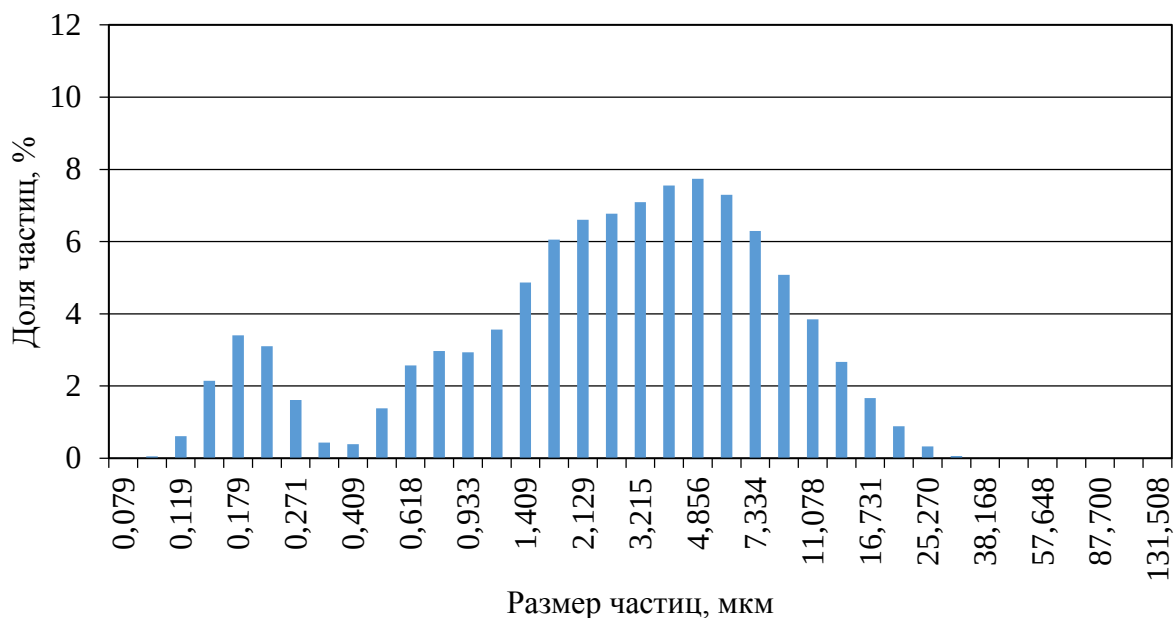


Рисунок 3.10 Гранулометрический состав шихты после обработки в режиме 10 мин. - 10 Гц.

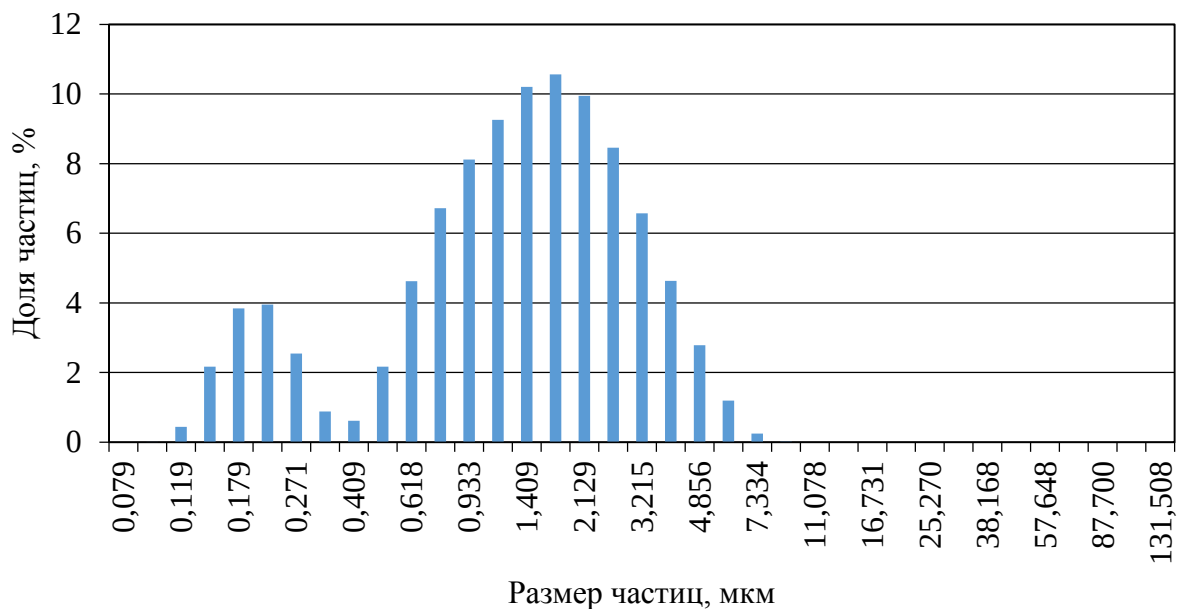


Рисунок 3.11. Гранулометрический состав шихты после обработки в режиме 10 мин. - 20 Гц.

Это можно объяснить нарушением сплошности материала и прохождением тонкого измельчения, которое приводит к образованию частиц меньшего размера и, как следствие, увеличением удельной поверхности веществ, что в свою очередь приводит к более глубокому перемешиванию веществ в объеме образца. Эффект подтверждается проведением серии снимков на электронном микроскопе Philips SEM 515 (рис.3.12)

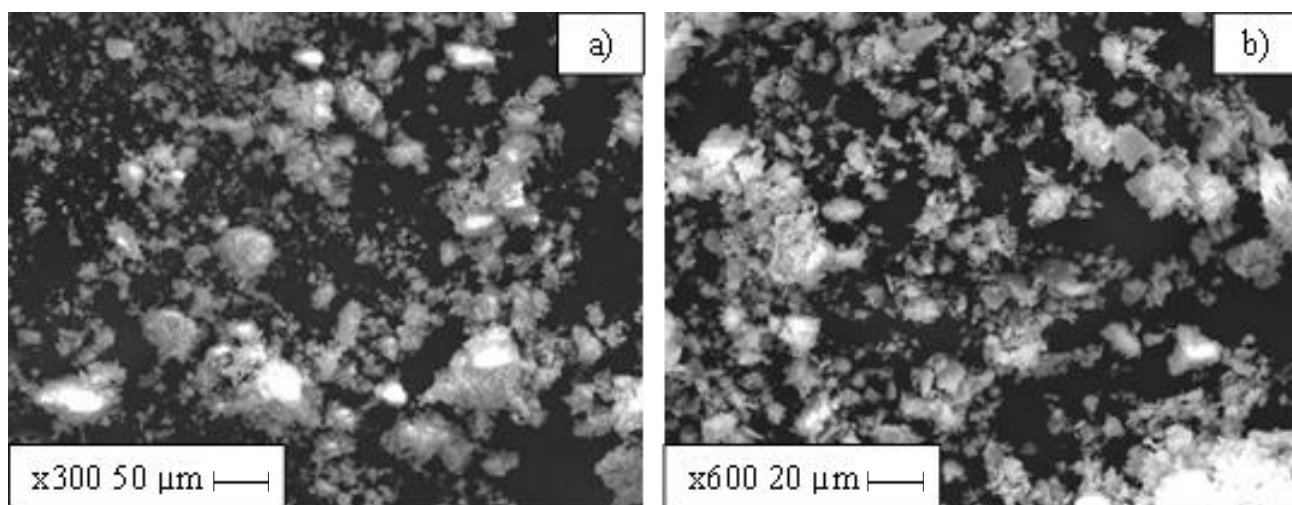


Рисунок 3.12. Фотографии порошка смеси ($\text{La}_2\text{O}_3+\text{B}$) после механоактивации при увеличении а) в 300 раз; б) в 600 раз.

Для исследования характера перемешивания шихты при обработке в планетарном активаторе был выполнен анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе Philips. На рисунке 3.13 представлены фотографии, характеризующие глубину смешивания шихты реагентов.

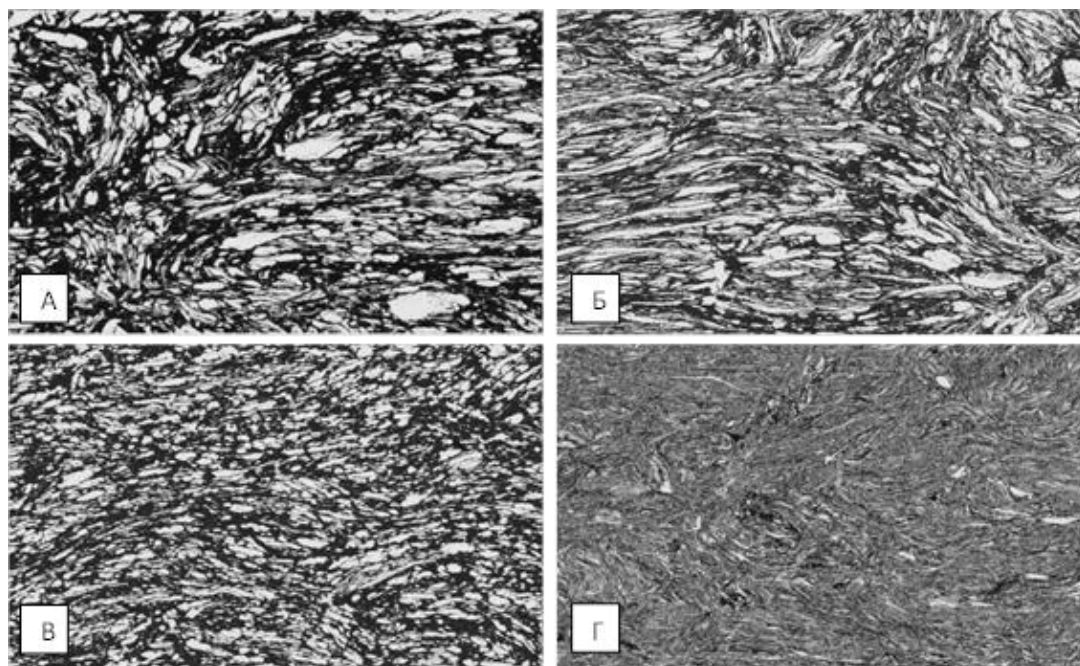


Рисунок 3.13 Степень перемешивания исходных компонентов при частоте 20 Гц в зависимости от времени при увеличении в 100 раз:

А) 5 мин.; Б) 10 мин.; В) 15 мин.; Г) 20 мин.

Для оценки количественной характеристики изменения удельной поверхности компонентов смеси проводились на БЭТ-анализаторе удельной поверхности МЕТА СОРБИ-М. Результаты БЭТ-анализа приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Измерение удельной площади поверхности частиц смеси ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}$) (время активации 10 минут).

Частота вращения мельницы, Гц	Измеренное значение $A_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$					
	5	10	15	20	25	30
0	1,15	1,19	1,16	1,2	1,24	1,21
10	1,6	2	1,8	2,2	2,45	2,6
20	2,9	3,16	3,4	3,8	3,6	3,8
30	4,5	5,14	4,8	4,2	4	4,5
40	4,1	5,03	4,6	3,8	3,6	4,1

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что значение удельной поверхности при проведении механической активации будет монотонно возрастать при увеличении частоты вращения мельницы, достигнув своего максимального значения, оно начинает убывать (рис. 3.14).

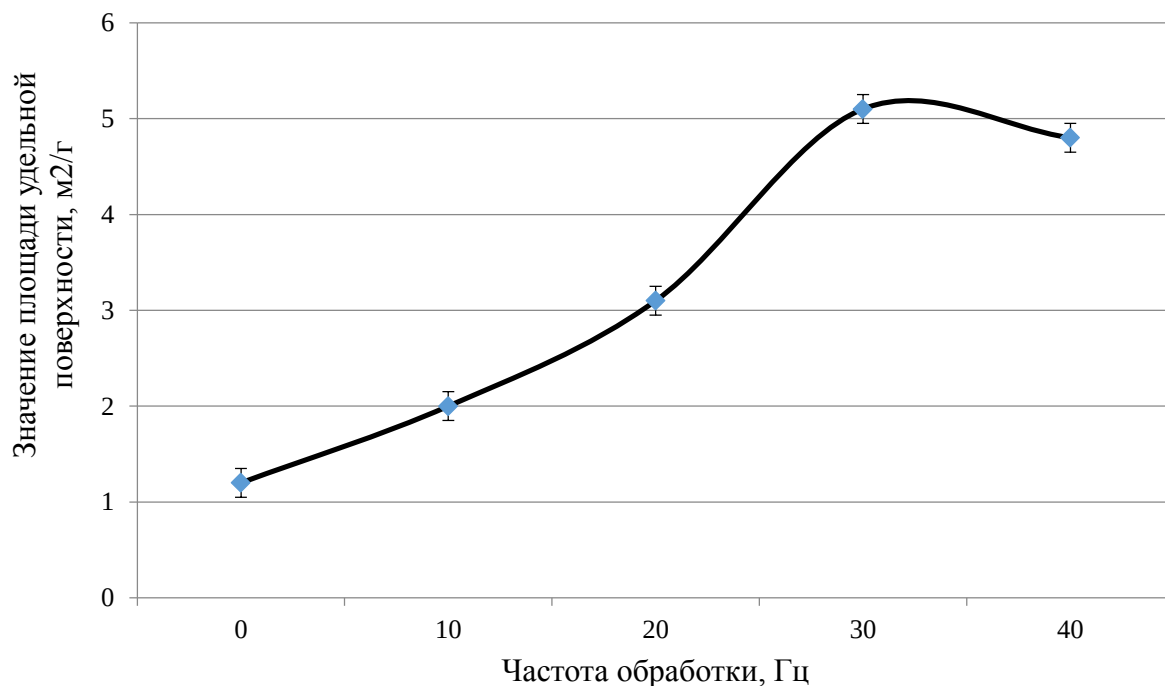


Рисунок 3.14 Зависимость площади удельной поверхности компонентов от частоты обработки при постоянном времени 10 минут.

Подобный характер зависимости имеет и величина микронапряжений кристаллической решетки активированных компонентов (рис. 3.15), что позволяет судить о энергии запасенной в кристаллической решетки.

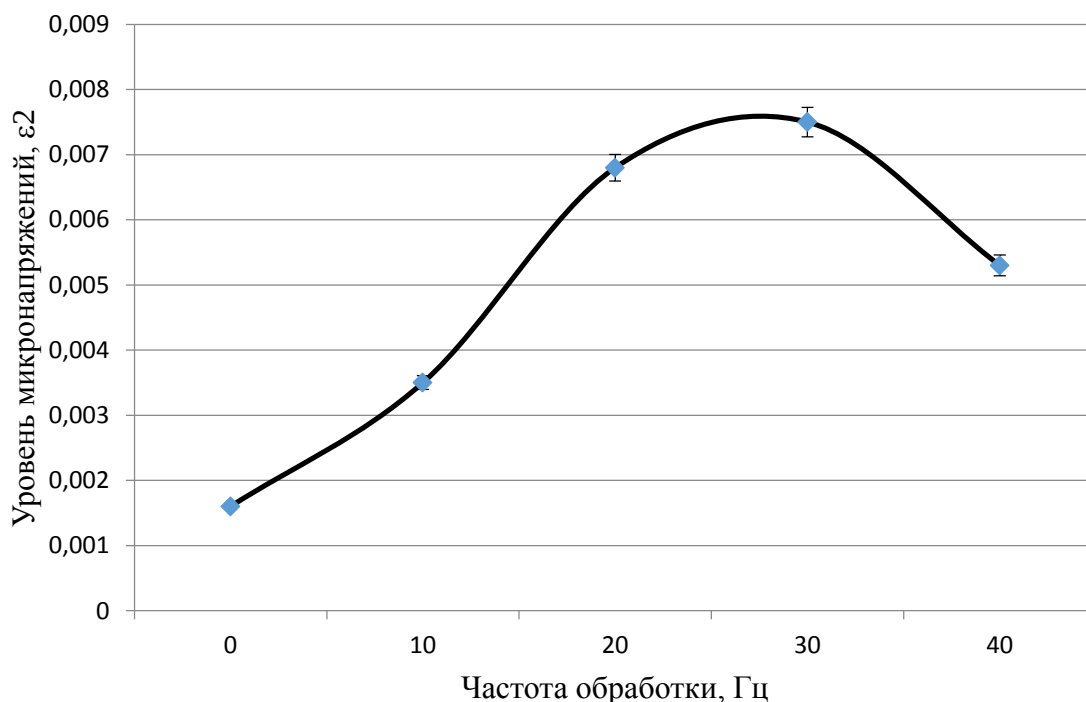


Рисунок 3.15 Зависимости уровня напряжений кристаллической решетки оксида лантана от режима обработки при постоянном времени 10 минут.

Такой характер может быть объяснен появлением в объеме активированного образца частиц большего размера вследствие налипания частиц друг на друга, что уменьшает площадь соприкосновения частиц шихты друг с другом.

При анализе размеров частиц всех образцов, было обнаружено, что в некоторых образцах, полученных в наиболее энергонапряженных режимах при частоте 30-40 Гц и времени 20-25 минут, наблюдается сдвиг максимума в распределении частиц по размерам в сторону увеличения. В качестве примера представлен гранулометрический состав шихты после обработки в двух различных режимах (рис. 3.16, 3.17 и 3.18).

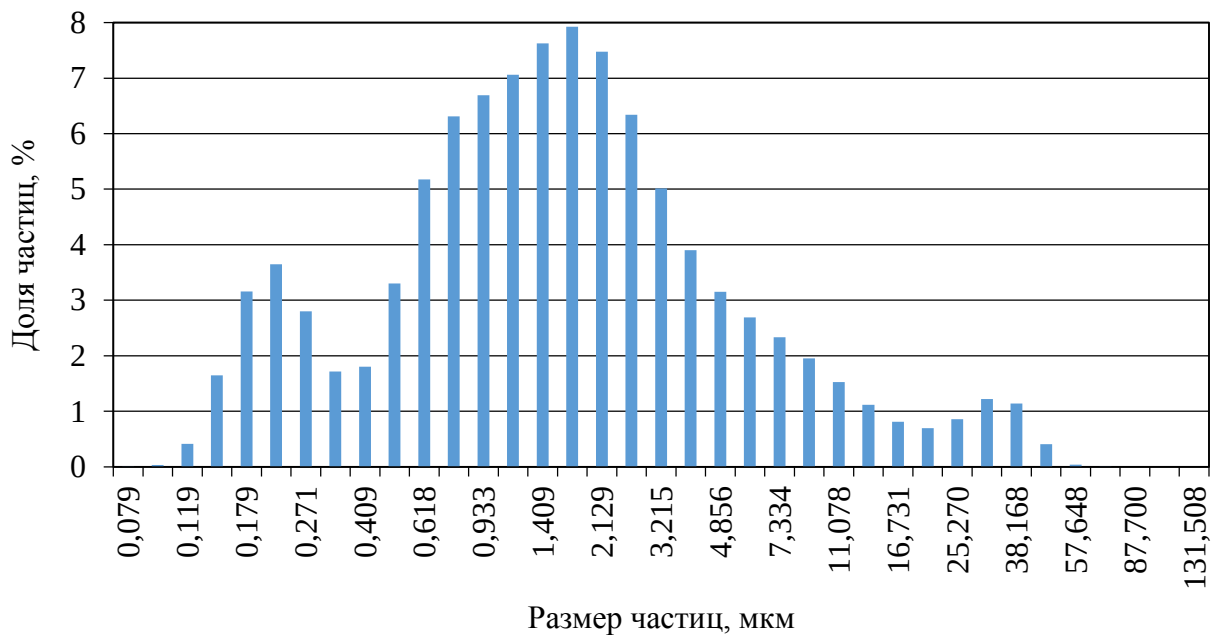


Рисунок 3.16. Гранулометрический состав шихты после обработки в режиме 10 мин.- 30 Гц.

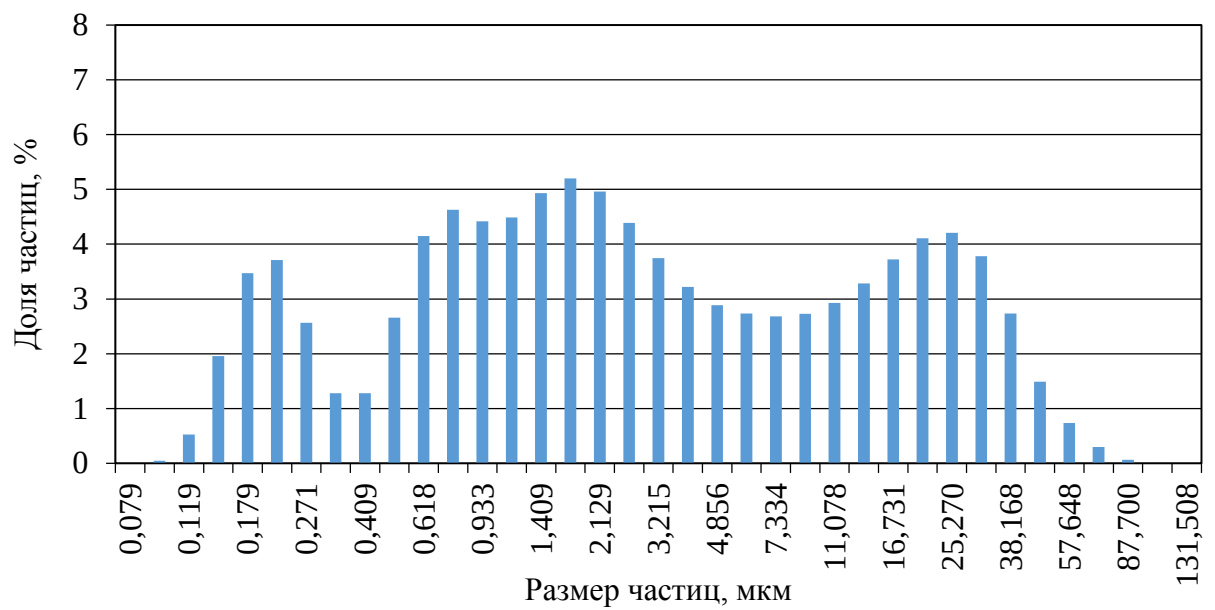


Рисунок 3.17. Гранулометрический состав шихты после обработки в режиме 10 мин.- 40 Гц.

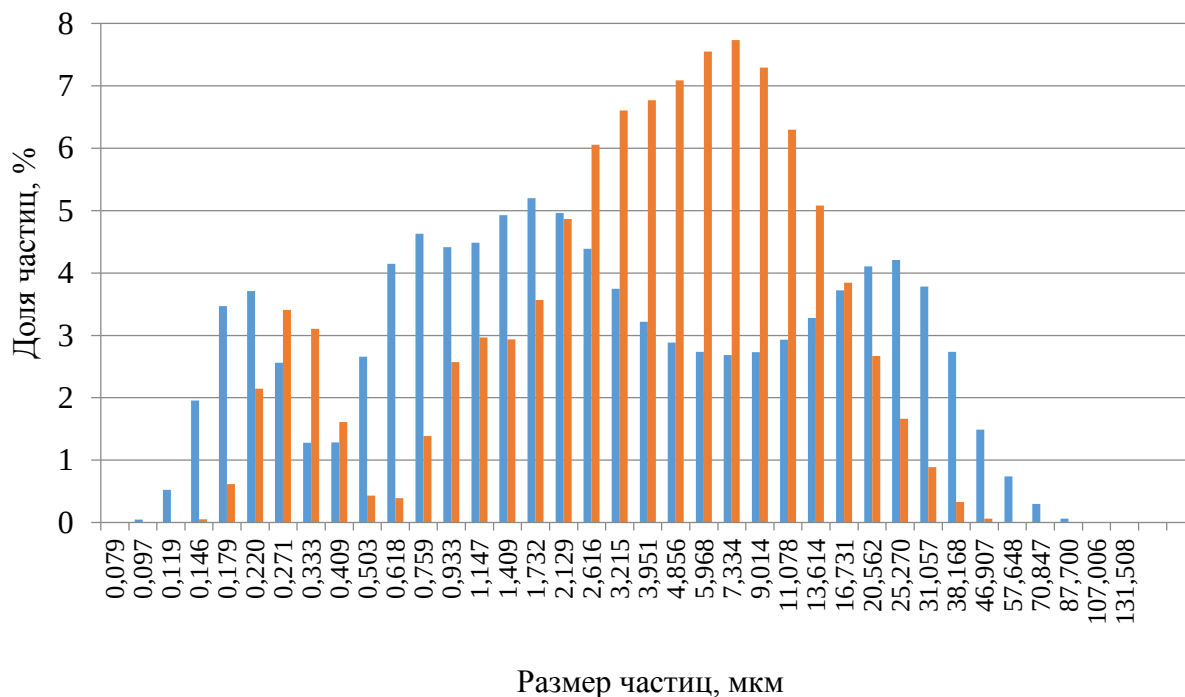


Рисунок 3.18. Сравнение гранулометрического состава шихты после обработки в режиме 10 мин при частоте 10 Гц и 40 Гц

■ 40 Гц ■ 10 Гц

Появление частиц с большими размерами при увеличении времени активации и частоты вращения может быть объяснено двумя эффектами: во-первых налипанием частиц друг на друга при длительной обработке, в результате чего образуются большие агломераты, разрушение которых не происходит при дальнейшей активации (рис. 3.19); во-вторых, наличием синтезированных частиц, являющихся продуктами реакции, произошедшей в процессе механоактивации. Для подтверждения этого был произведен рентгенофазовый анализ шихты после активации при режиме 40 Гц-25 минут (рис. 3.20).

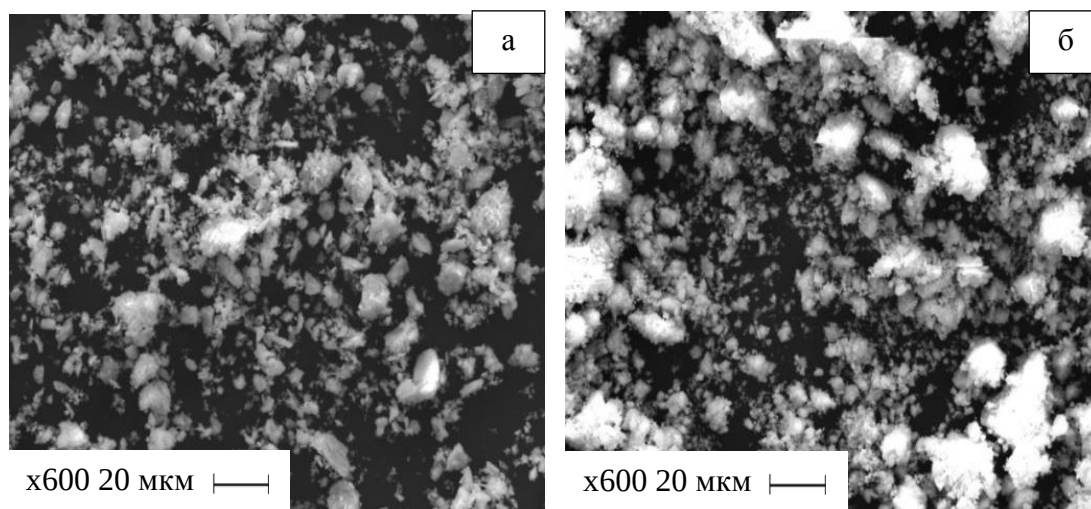


Рисунок 3.19 Электронно-микроскопические снимки порошков смеси ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}$) при увеличении в 600 раз:

а – после механоактивации с частотой 30 Гц; б – после механоактивации с частотой 40 Гц.

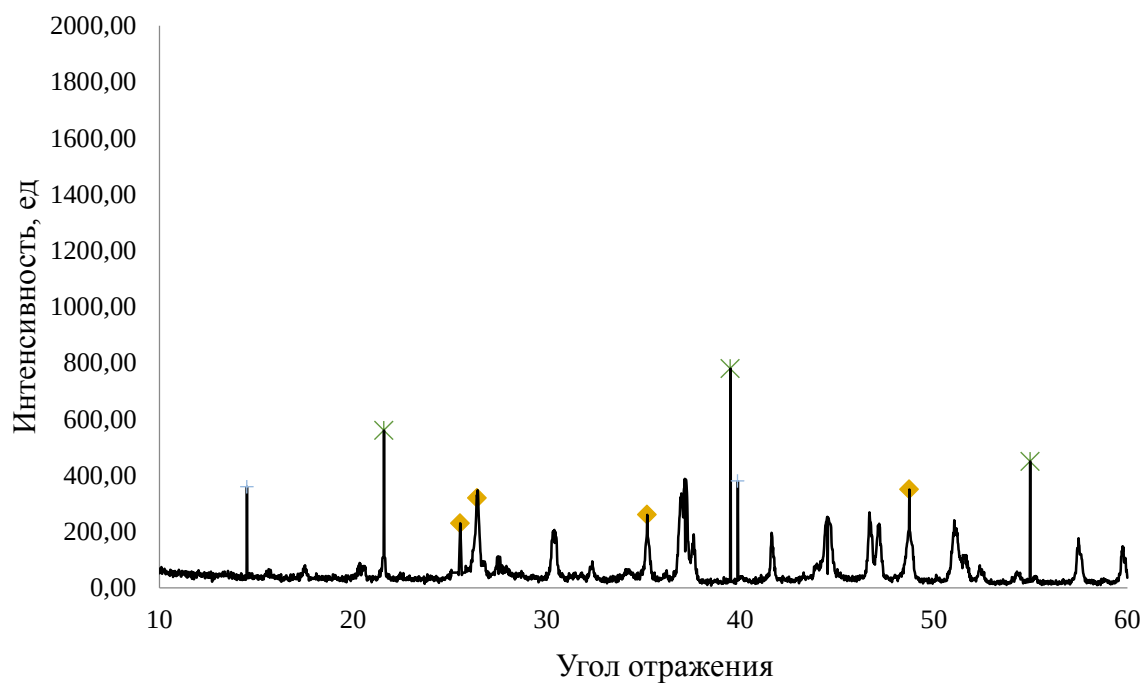
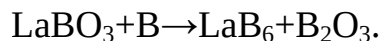


Рисунок 3.20 Фазовый состав исходной шихты после активации в течение 25 минут при 40 Гц

◆ LaBO₃ ✱ La₂O₃ + B₂O₃

Из рентгенограммы видно, что в процессе активации в результате большой энергонапряженности начинают проходить реакции:



В результате этих реакции в объеме образца еще до проведения реакции синтеза образуются фазы бората лантана (LaBO_3) и оксида бора (B_2O_3), которые являются переходными при синтезе гексаборида лантана. Образование этих фаз в дальнейшем может негативно сказаться на протекании СВ-синтеза, так как их наличие в объеме сжигаемого образца приводит к неоднородности распространения волны горения и затуханию реакции.

По результатам анализа всех образцов было установлено, что протекание реакций во время активации происходит в наиболее энергонапряженных режимах при частоте 30 - 40 Гц и времени 20 - 25 минут.

Значения среднего размера частиц шихты в зависимости от режима механической активации представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Среднечисленный размер частиц при различных режимах механической активации, мкм

Частота вращения	Время активации				
	5 минут	10 минут	15 минут	20 минут	25 минут
10 Гц	13,45	12,24	7,25	6,23	5,49
20 Гц	9,64	8,79	2,52	1,94	1,32
30 Гц	6,78	3,67	5,60	4,89	5,21
40 Гц	5,42	8,49	7,80	6,80	7,84

Значения для времени механической активации более 25 минут в таблице не представлены по причине отсутствия каких либо изменений в параметрах смеси при дальнейшем увеличении времени обработки шихты (рис.3.21).

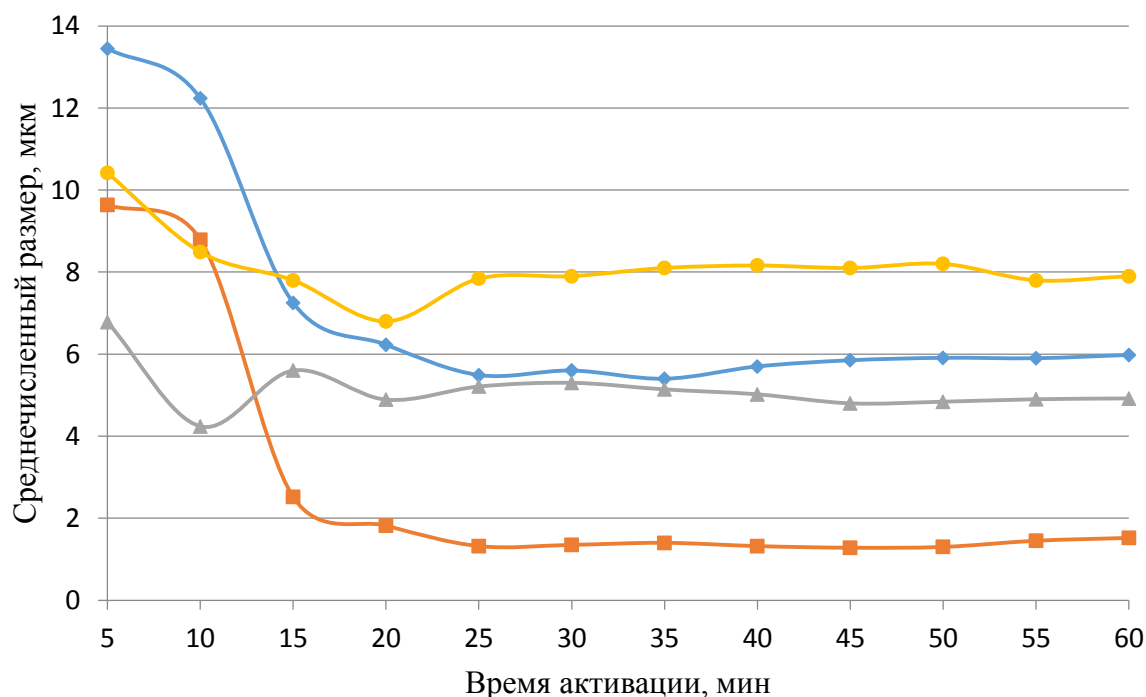


Рисунок 3.21. Среднечисленный размер частиц шихты при различных режимах механической активации в зависимости от времени обработки

— 10 Гц — 20 Гц — 30 Гц — 40 Гц

Как видно из таблицы 3.4, каждому режиму механической активации шихты реагентов, проведённому на планетарном активаторе АГО-2С, соответствует свой гранулометрический состав шихты, т.е. свой среднечисленный размер частиц. Таким образом, размер частиц может являться универсальной характеристикой режима механической активации.

3.3.2. Синтез гексаборида лантана из механически активированной шихты

После проведения механической обработки шихты были изготовлены образцы и проведен СВ-синтез согласно методике, описанной в разделе 2. На рисунках 3.22-3.27 представлены термограммы прохождения процесса синтеза при различном среднечисленном размере частиц шихты (таблица 3.5).

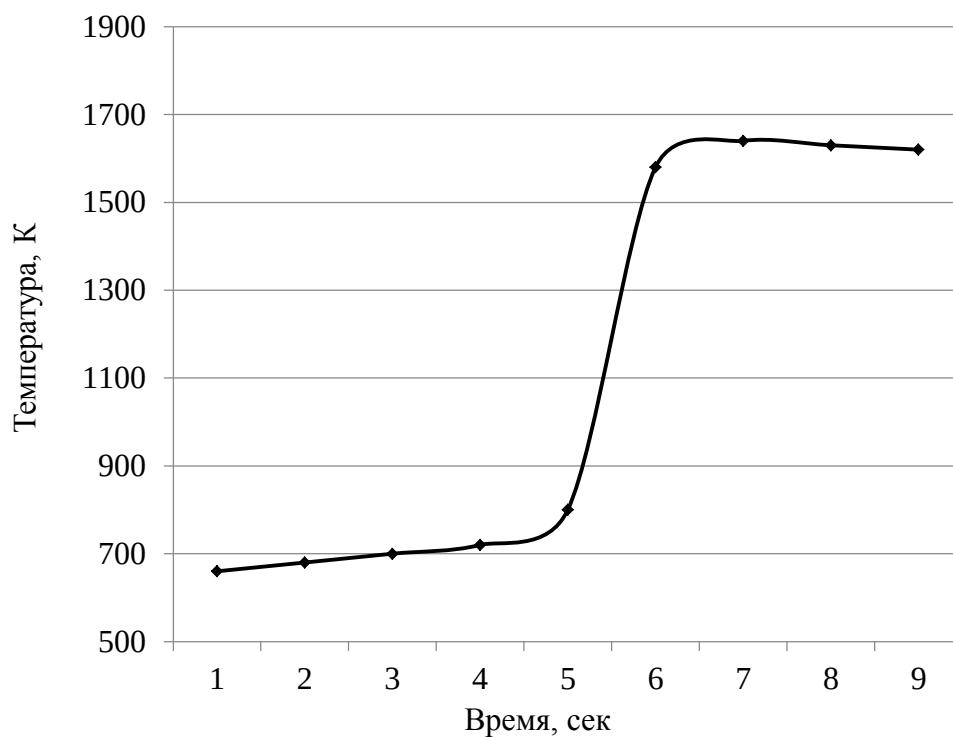


Рисунок 3.22 Термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ при среднем численном размере частиц шихты 13,45 мкм

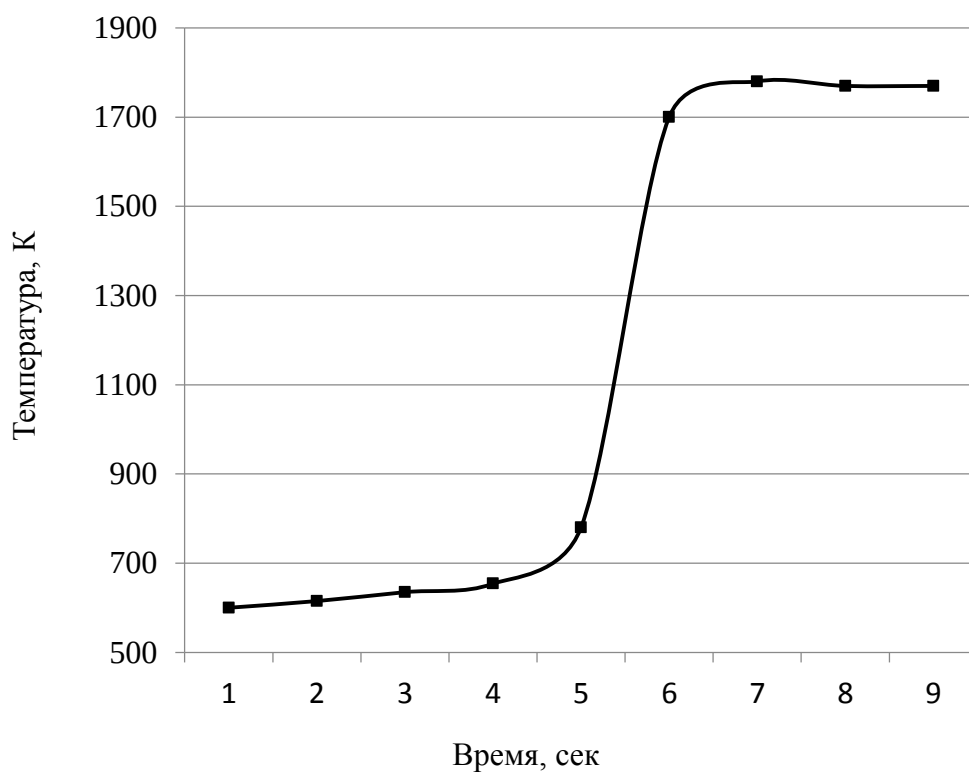


Рисунок 3.23 Термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ при среднем численном размере частиц шихты 6,80 мкм

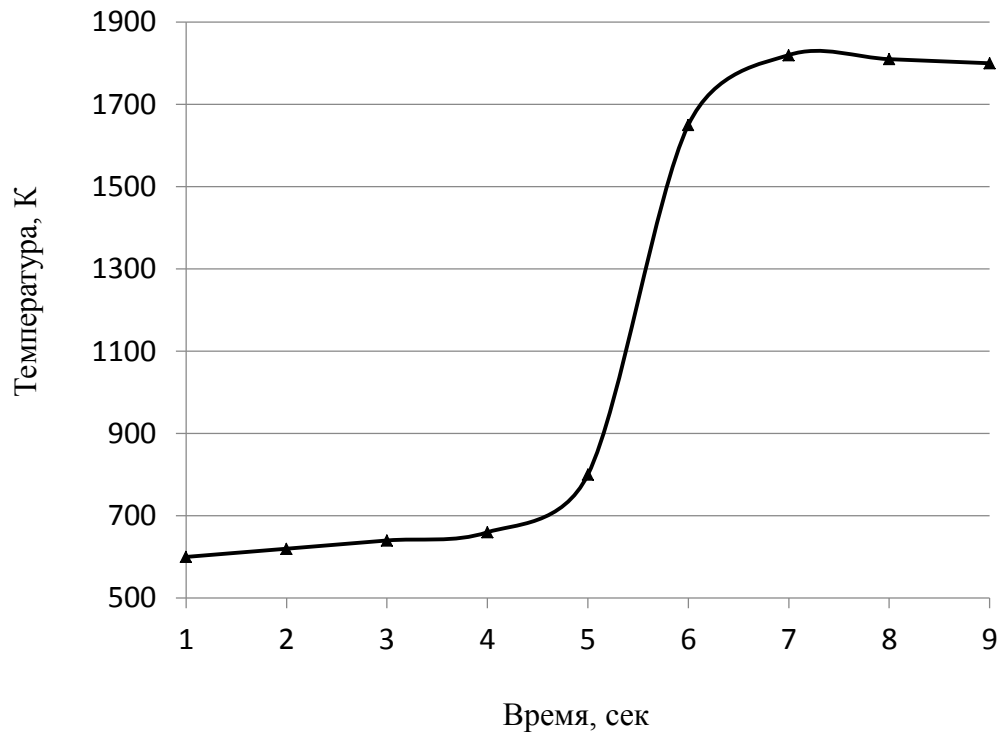


Рисунок 3.24. Термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ при среднечисленном размере частиц шихты 2,52 мкм

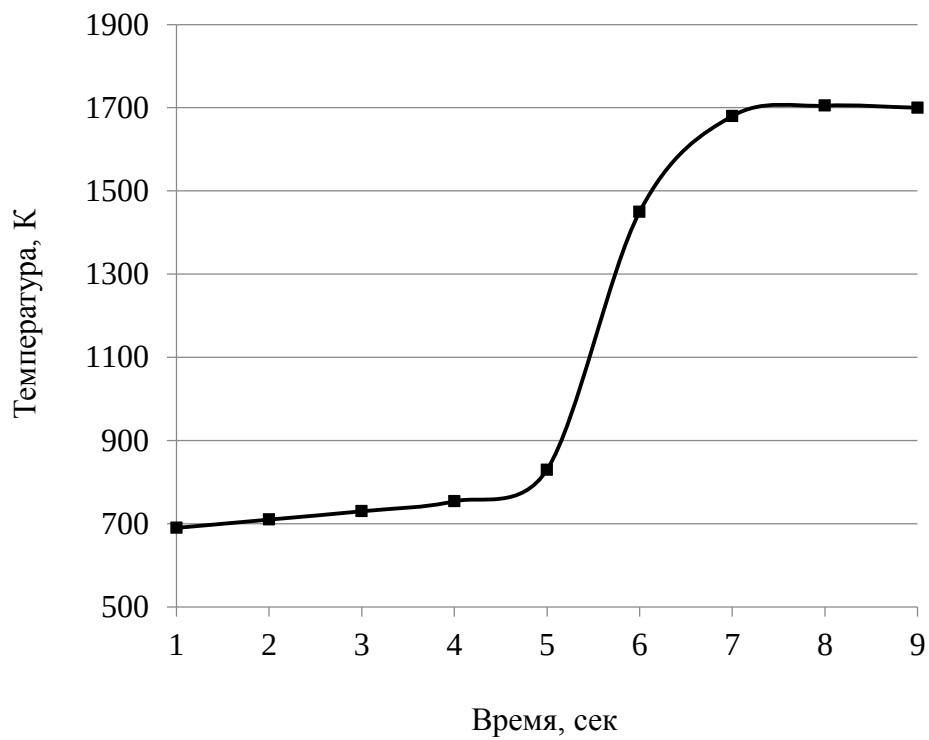


Рисунок 3.25 Термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ при среднечисленном размере частиц шихты 5,60 мкм

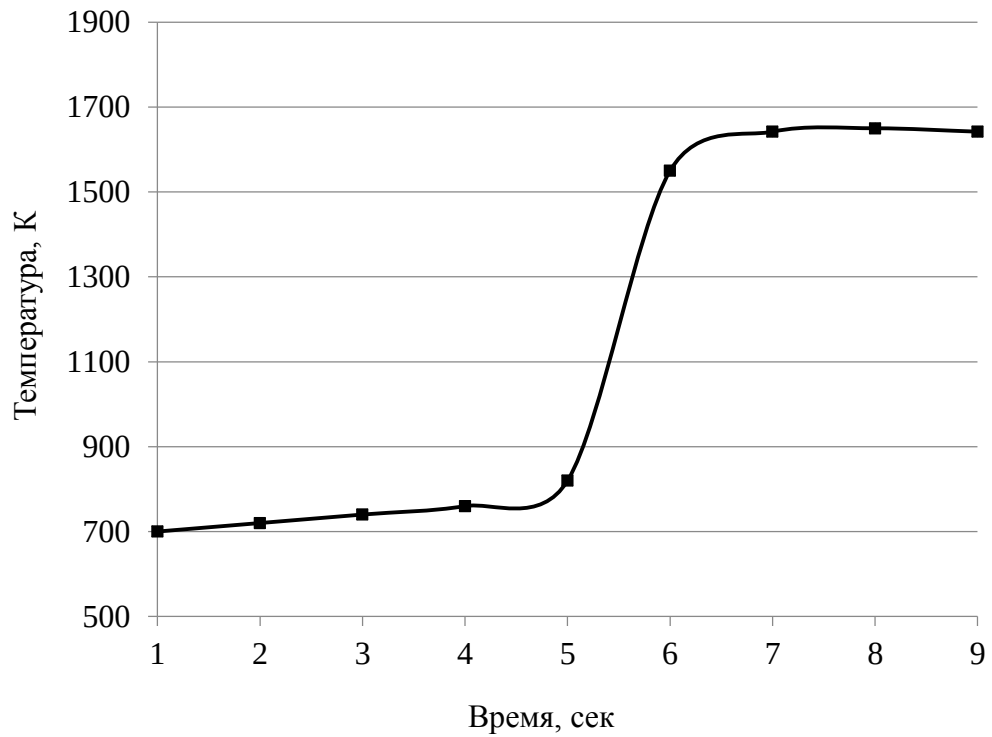


Рисунок 3.26. Термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-В}$ при среднечисленном размере частиц шихты 5,21 мкм

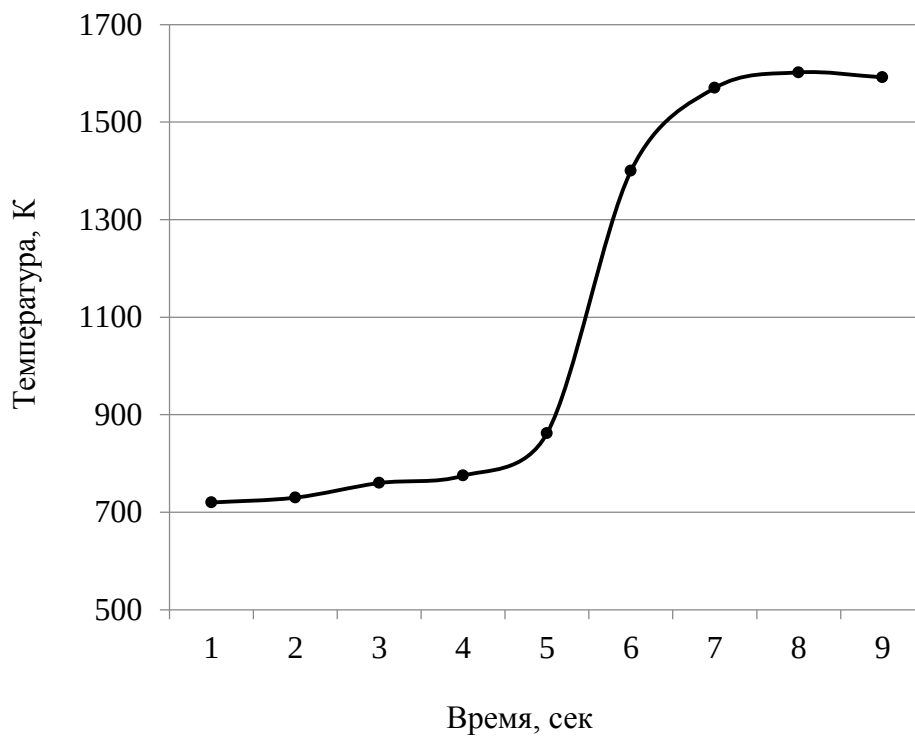


Рисунок 3.27 Термограмма горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-В}$ без использования механоактивации

Таблица 5 Температурные параметры при различных условиях
механической активации шихты

Время, секс	13,45 мкм	2,52 мкм	6,80 мкм	5,60 мкм	5,21 мкм	Без м/а
1	660	600	600	690	700	720
2	680	615	620	710	720	730
3	700	635	640	730	740	760
4	720	654	660	754	760	775
5	800	780	800	830	820	862
6	1580	1700	1650	1450	1550	1400
7	1640	1780	1820	1680	1642	1570
8	1630	1770	1810	1705	1650	1602
9	1620	1770	1800	1700	1642	1592

На основе температурных режимов прохождения реакции при различных параметрах шихты можно получить зависимости максимальной температуры реакции (рис.3.28) и температуры инициирования реакции горения (рис.3.29) от среднечисленного размера частиц исходной шихты реагентов.

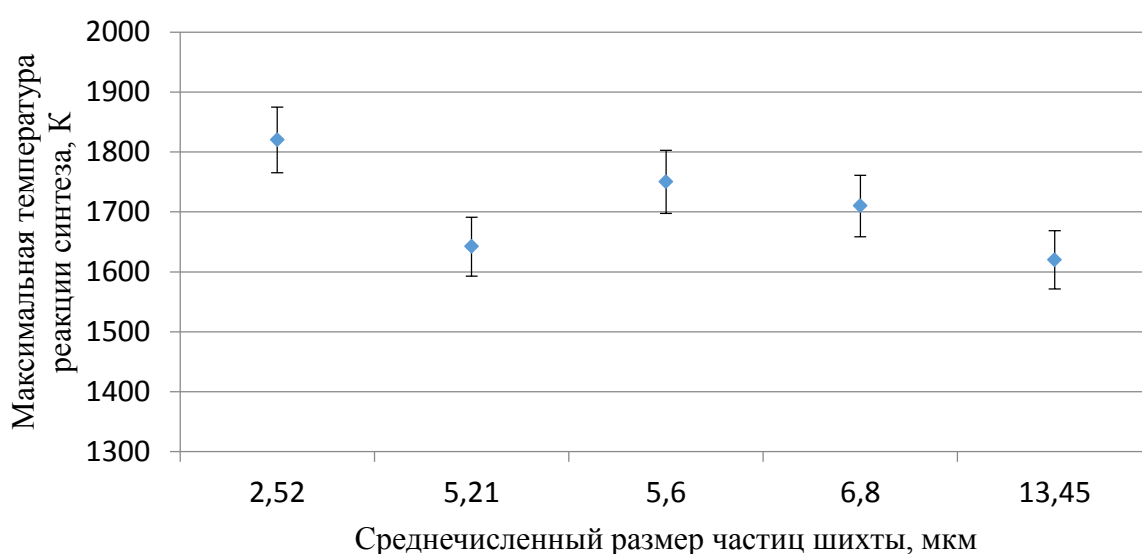


Рисунок 3.28 Зависимость максимальной температуры синтеза от среднечисленного размера частиц

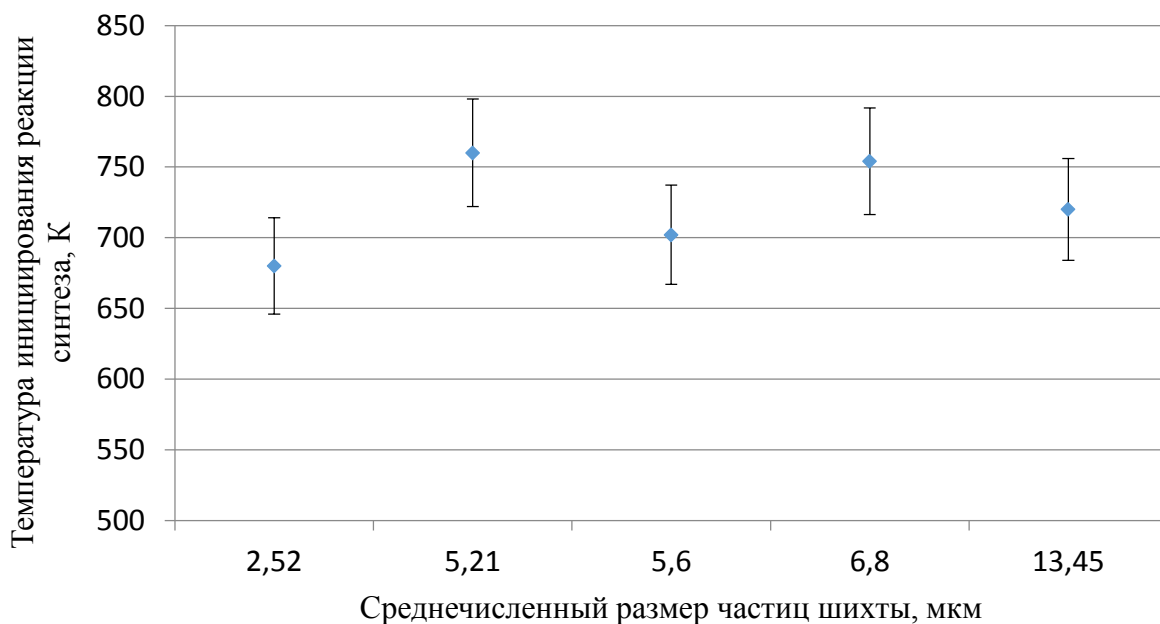


Рисунок 3.29 Зависимость температуры инициирования синтеза от среднечисленного размера частиц

Рассмотрено влияние предварительной механической активации на режимы протекания реакции синтеза. При уменьшении среднечисленного размера частиц от 13,45 мкм до 2,52 мкм происходит уменьшение температуры инициирования реакции, а так же увеличение максимальной температуры реакции синтеза до 1820 К (при 2,52 мкм) из-за большого энерговыделения в системе, вследствие значительного возрастания площади соприкосновения частиц и большой запасенной энергии в дефектах и дислокациях. В образцах, которые были подвержены более энергонапряженным режимам активации, происходит увеличение размеров частиц, а так же происходит другой характер реакции синтеза из-за особенностей системы, вызванных активацией. Увеличение температуры инициирования, как и уменьшение максимальной температуры, вызвано увеличением размера частиц, наличием агломератов в объеме образца, которые ухудшают контакт частиц между собой и препятствуют равномерному распространению волны горения.

Таким образом, благодаря предварительной обработке шихты исходных компонентов, температура реакции синтеза возрастает в среднем на 200 К, а

температура инициирования уменьшается на 50-100 К, что дает нам возможность получения необходимых температурных полей синтеза монофазного продукта.

3.4. Физико-химические характеристики гексаборида лантана, полученного методом СВС

В образцах гексаборида лантана, полученных методом СВС, был исследован фазовый состав.

Для исследования влияния температурных режимов на фазовый состав конечных продуктов был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. На рисунках 3.30-3.32 приведены рентгенограммы образцов, полученных при различных режимах механической активации исходной шихты.

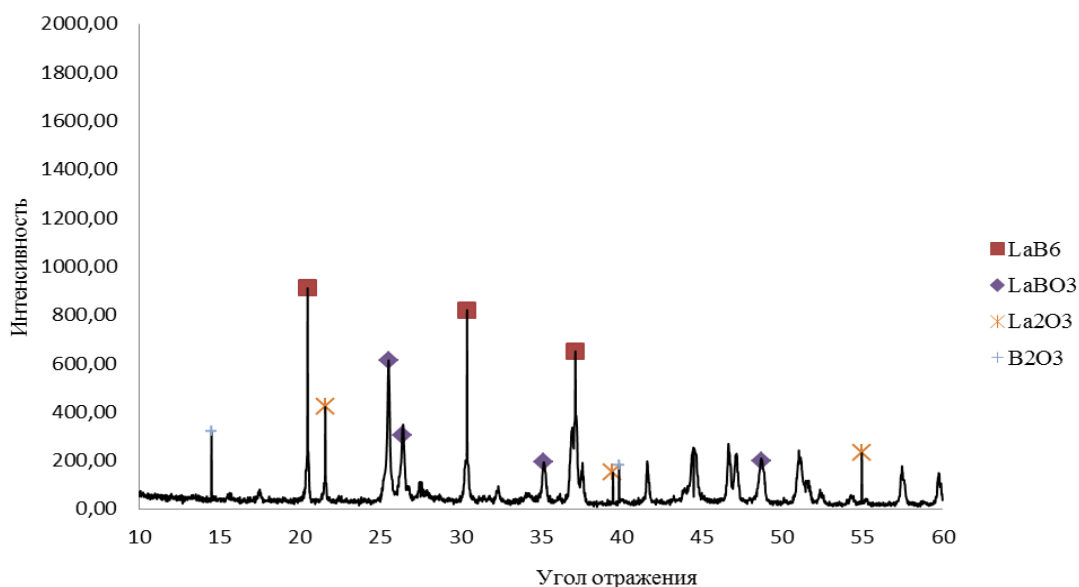


Рисунок 3.30. Фазовый состав конечного продукта при среднечисленном размере частиц 6,80 мкм

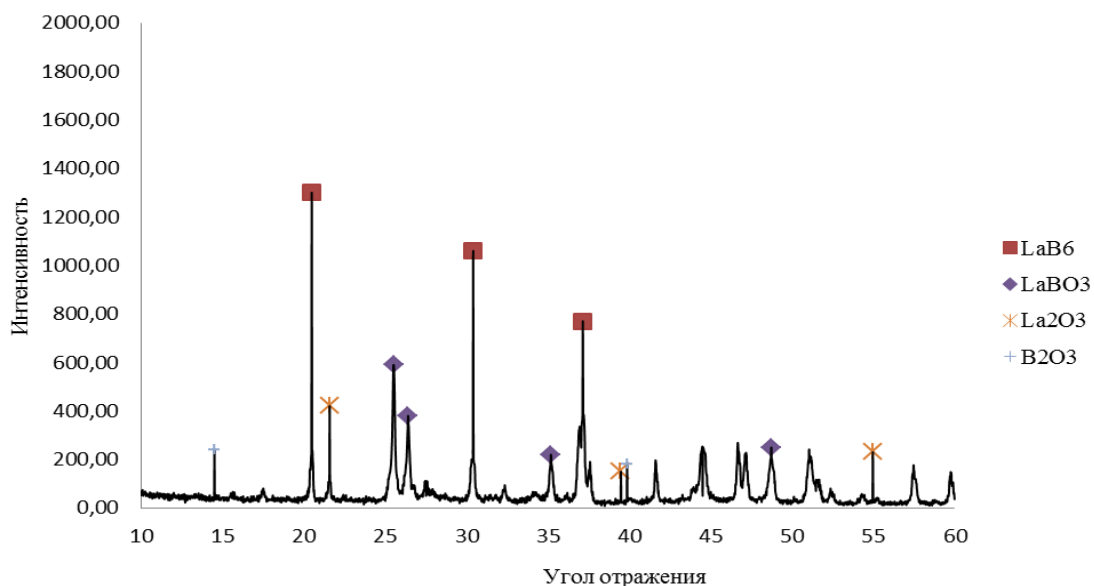


Рисунок 3.31. Фазовый состав конечного продукта при среднечисленном размере частиц 5,60 мкм

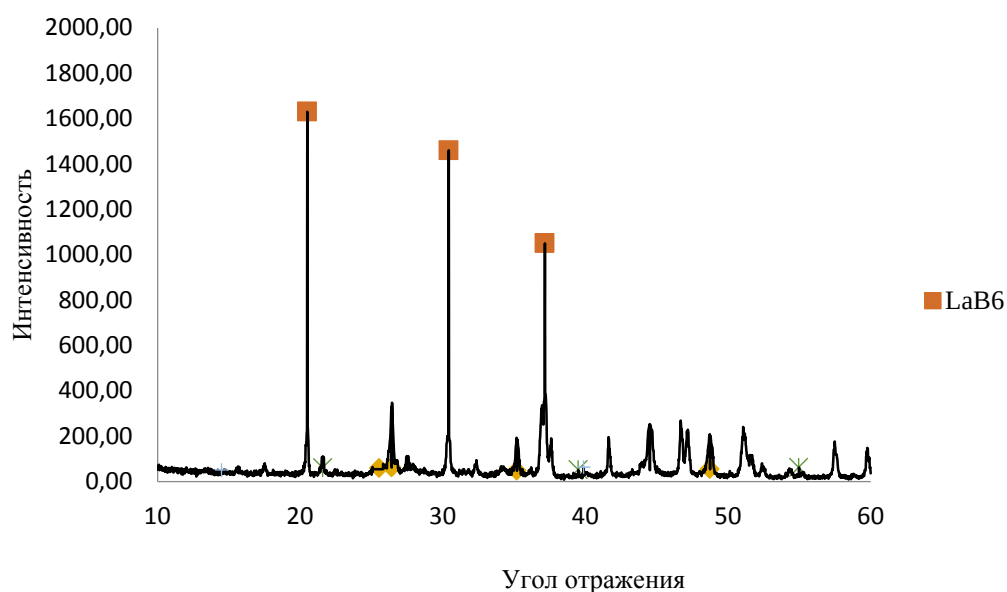


Рисунок 3.32. Фазовый состав конечного продукта при среднечисленном размере частиц 2,52 мкм

Анализ данных фазового состава полученных образцов показывает, что конечный фазовый состав в значительной степени зависит от среднечисленного размера частиц шихты, обусловленный изменением температурного режима процесса горения. В таблице 3.6 представлены сравнительные данные содержания фаз в синтезируемых образцах при различном среднечисленном размере частиц.

Таблица 3.6 Содержание фаз (масс. %) в конечном целевом продукте в зависимости от среднечисленного размера частиц исходной шихты

Фаза	Среднечисленный размер частиц, мкм							
	12,24	8,79	6,78	5,60	3,67	2,52	1,94	1,32
LaB ₆	24	32	53	65	78	95	93	87
LaBO ₃	41	48	40	28	17	3	8	11
La ₂ O ₃	35	20	7	7	5	2	2	2

Качественную зависимость содержания фаз в продукте синтеза в зависимости от среднечисленного размера шихты можно представить в виде графиков (рисунок 3.33).

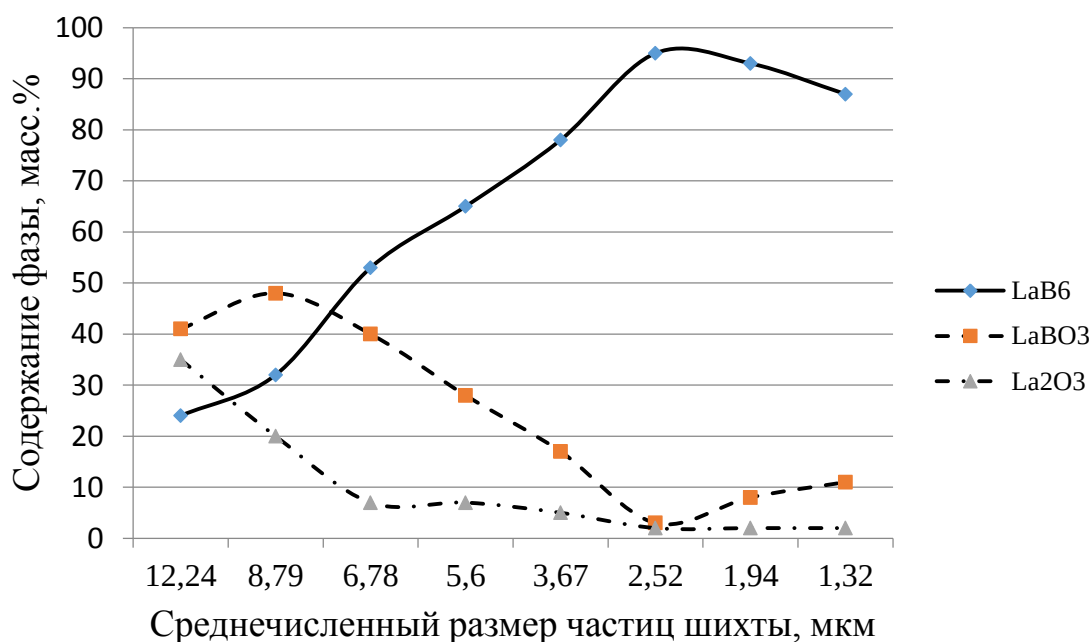


Рисунок 3.33 Зависимость массового содержания продукта СВС в зависимости от среднечисленного размера частиц шихты

Из анализа полученных результатов можно сделать ряд выводов:

– максимальная глубина превращения достигается при среднечисленном размере частиц равном 2,52 мкм, что согласуется с

полученными термодинамическими данными и соответствует максимальной температуре синтеза 1820 К;

- изменение среднечисленного размера частиц шихты с 12,24 до 2,52 мкм приводит к существенному повышению энерговыделения в образце - достаточного для синтеза гексаборида и бората лантана;

- при дальнейшем уменьшении размеров компонентов шихты (менее 2,5 мкм) наблюдается уменьшение содержания целевого продукта гексаборида лантана, вследствие нарушения характера прохождения волны горения по объему образца, вызванного растрескиванием образца. Нарушение целостности образца обусловлено высоким энерговыделением, вызванным более тесным контактом частиц малого размера между собой.

- изменение среднечисленного размера частиц в образце с 12 до 1 мкм приводит к уменьшению содержания исходного оксида лантана, обусловленного достаточным количеством энергии в системе, для осуществления реакции образования гексаборида и бората лантана.

- увеличение содержания бората лантана в системах со среднечисленным размером частиц 1,94 мкм и 1,32 мкм может быть вызвано уменьшением количества энергии содержащейся в системе, вследствие увеличения площади теплоотдачи из-за разрушения образца.

Таким образом, при среднечисленном размере частиц от 12 до 3 мкм не достигается достаточной глубины превращения, вследствие недостаточной температуры системы, обусловленной параметрами исходной шихты. Максимальная глубина превращения достигается при среднечисленном размере частиц в диапазоне от 2-3 мкм, при котором достигается максимальная температура реакции, достаточная для получения практически монофазного продукта.

Таким образом, на основе проведенных исследований фазового состава образцов и температурных параметров реакции синтеза, можно выделить

следующие этапы технологического процесса получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана, состоящих в следующем:

- подготовка исходной шихты из расчета на протекание реакций с образованием системы LaB_6 ;
- сушка исходной шихты реагентов в течение 4-6 часов с последующей механической активацией в планетарной шаровой мельнице, обеспечивающий среднечисленный размер частиц 2,5 мкм, не допуская образования агломератов;
- прессование смеси реагентов в образцы при давлении 1,5 МПа;
- предварительный подогрев исходных образцов при температуре 400 К;

В ходе лабораторных экспериментов были получены образцы для дальнейшего исследования их механических и эмиссионных свойств. Изучение свойств конечного продукта, полученного методом направленного СВ-синтеза, является важным этапом по созданию материалов с прогнозируемыми свойствами. В рамках настоящей работы был получен высокоэмиссионный керамический материал, на основе которого был изготовлен взрывоэмиссионный катод для проведения стендовых испытаний. Взрывоэмиссионный катод представляет собой цилиндрические таблетки высотой 15 мм и диаметров 10 мм.

Глава 4. Технология получения высокоэмиссионных материалов СВС-методом

В данной главе рассмотрены эмиссионные свойства катодов, изготовленных на основе полученного гексаборида лантана. Представлена технология получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана в режиме СВС.

4.1. Методики определения эмиссионных свойств катодных материалов

Для проведения стендовых испытаний с целью исследования эмиссионных свойств катодов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе высокоэмиссионного керамического материала, был изготовлен взрывоэмиссионный катод, представляющий собой цилиндрические таблетки высотой 15 мм и диаметров 10 мм.

Полученные керамические катоды использовались в узлах генерации пучков электронов на ускорителе ОМЕГА-350 (рис. 4.1), имеющим следующие параметры [154]:

- амплитуда импульса напряжения - 100-350 кВ,
- амплитуда плотности тока – до 10 кА/см²,
- частота повторения импульсов 1 Гц.

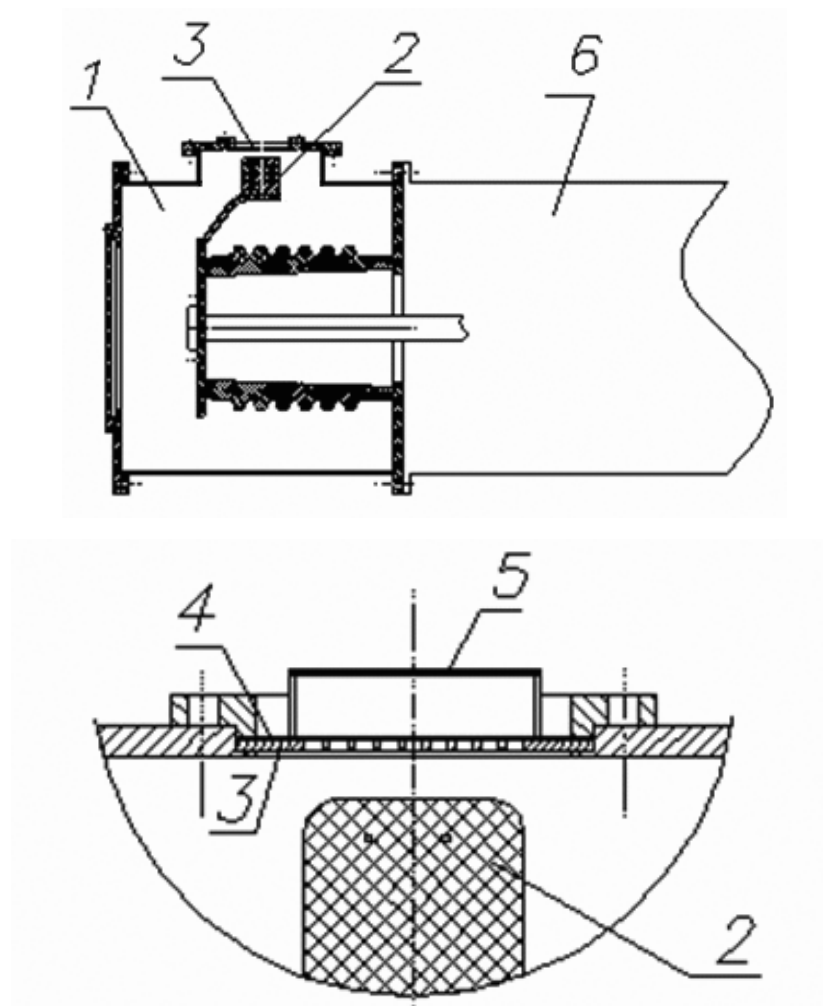


Рисунок 4.1 Выходной узел электронного ускорителя: 1) вакуумная камера диодного узла, 2) катод, 3) поддерживающая решетка, 4) анодная фольга, 5) дозиметрическая пленка, 6) наносекундный генератор

Важнейшими характеристиками качества катода является энергия выводимого пучка и его стабильность. Для определения этих характеристик были проведены две серии экспериментов[155-156].

В качестве детектора для измерения энергии пучка использовался твердотельный химический дозиметр – поликристаллический нитрат калия, изготовленный в виде таблеток диаметром 16 мм и толщиной, обеспечивающей полное поглощение пучка. По значению радиационно-химического выхода нитрат-ионов $[\text{NO}_2]$ рассчитывалась плотность энергии, поглощаемая дозиметром за импульс [157-160]. Для сравнения, помимо композиционного катода,

испытывались эмиттеры, изготовленные из традиционных материалов: графита и вольфрама.

4.2. Эмиссионные свойства гексаборида лантана, полученного методом СВС

Для изучения свойств катодов, полученных на основе синтезированного гексаборида лантана, была проведена серия экспериментов по изучению эмиссионных и механических параметров.

Одним из важнейших показателей катодов является состояние их эмитирующей поверхности: структура и характеристики микроострий, а так же их поверхностная плотность. Для установления этих параметров был проведен анализ поверхности катода с помощью электронного микроскопа (рис.4.2).

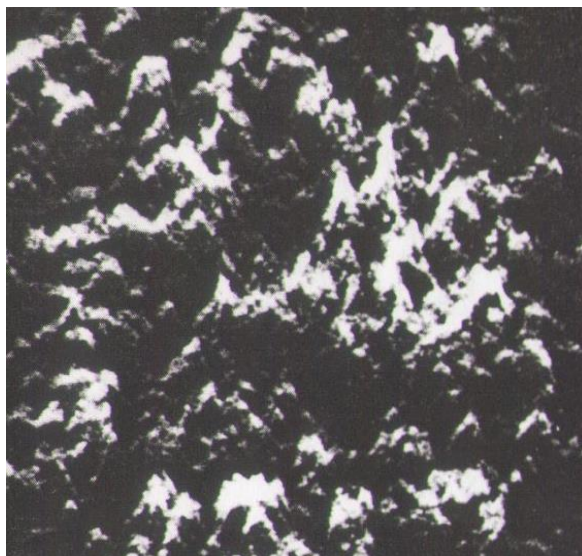


Рисунок 4.2 Эмитирующая поверхность катода в увеличении 1:1000

Определенные параметры эмитирующей поверхности имеют следующие значения:

- высота микроострий: 5-15 мкм;
- диаметр микроострия у основания: 7-12 мкм;
- поверхностная плотность микроострий не менее $4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

- большая высота микроострий по сравнению с традиционными (1-2 мкм) способствует увеличению ресурса за счет увеличения времени эрозии острия;
- большее количество острий на единицу поверхности способствует генерации более однородных пучков электронного излучения.

Полученные керамические катоды были использованы в узлах генерации пучков электронов на ускорителе ОМЕГА-350, имеющим следующие параметры:

- амплитуда импульса напряжения - 100-350 кВ;
- амплитуда плотности тока – до 10 кА/см²;
- частота повторения импульсов 1 Гц.

Для сравнения основных эмиссионных параметров, помимо композиционного катода, испытывались эмиттеры, изготовленные из традиционных материалов: графита, вольфрама, оксида бария.

На рисунке 4.3 представлено сравнение эмиссионной плотности тока для катодов, выполненных из разных материалов.

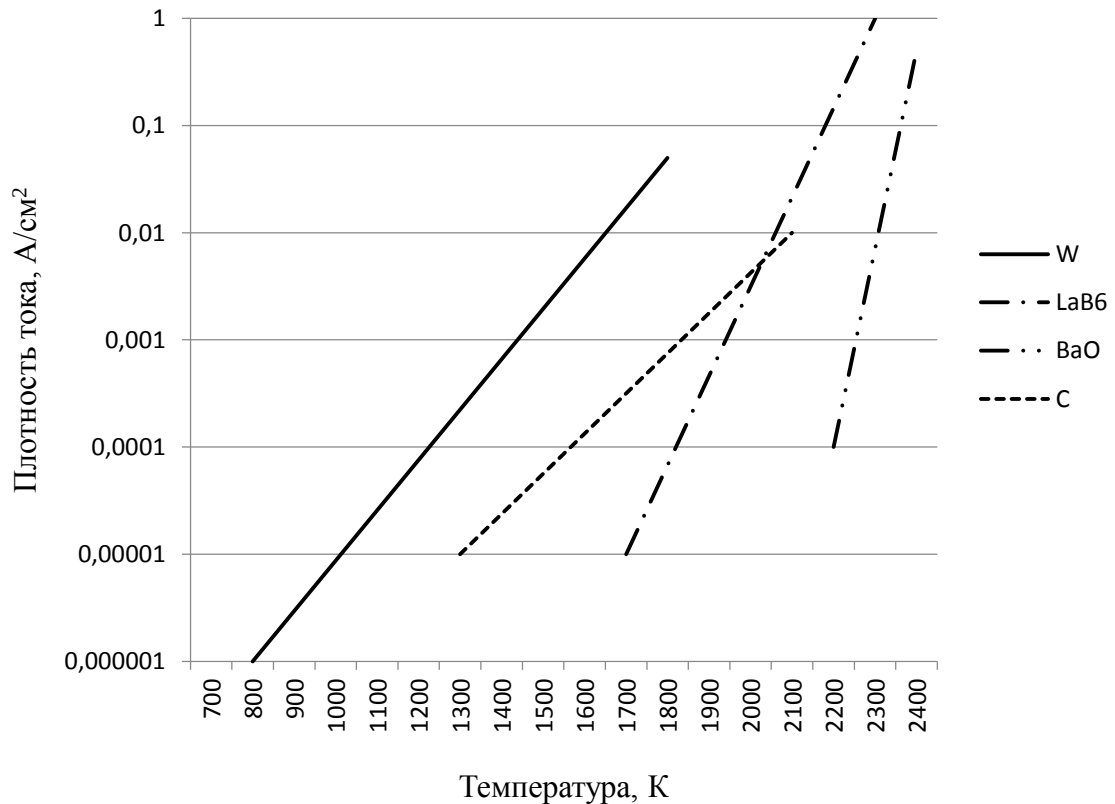


Рисунок 4.3 Эмиссионная плотность тока для катодов на основе вольфрама, графита, металлокерамики и оксида бора

Эксперименты показали, что в случае установки в диод ускорителя металлокерамического катода, наблюдается увеличение значения эмиссионной плотности тока по сравнению со случаем установки вольфрамового и графитового катодов при той же рабочей температуре (1 А/см^2 – металлокерамика, $2 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ – вольфрамовый катод, $5 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ – графитовый).

Об однородности катодной плазмы можно судить по однородности «автографа» электронного пучка, выведенного из диода. В качестве чувствительного элемента использовались спектрографические фотопластины и щелочно-галоидные кристаллы [161-163]. Эксперименты показали, что при использовании катода на основе гексаборида лантана радиус пучка изменяется в пределах 45 % (рис.4.4). При использовании односоставных катодов наблюдалось

искажение формы пучка либо ее фрагментация, о чем свидетельствует неоднородность окрашивания кристаллов (рис.4.5).

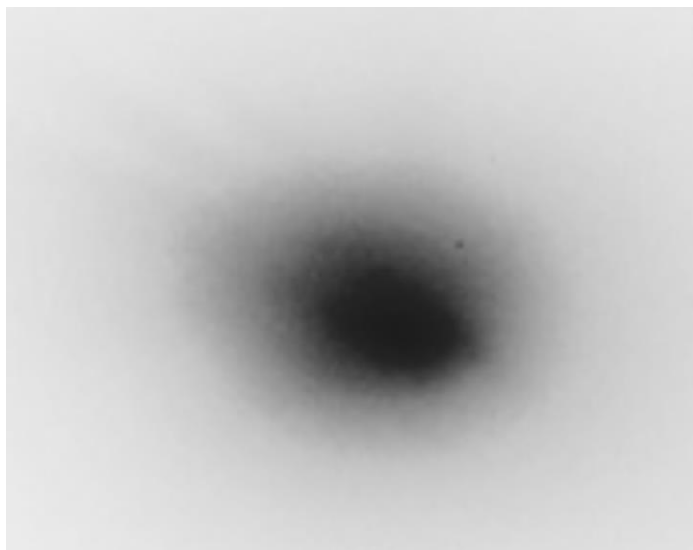


Рисунок4.4 След пучка электронов при использовании
керамического катода



Рисунок 4.5 След пучка электронов при использовании
односоставного катода

Для изучения износостойкости катода при рабочих параметрах был проведен анализ на испарение металла с поверхности катода. Так по мере увеличения удельной мощности электронного луча, наряду с процессами плавления, начинается интенсивное испарение металла с поверхности эмиттера и

отрыв более крупных частиц при локальном бурном нагревании поверхности катода.

На рисунке 4.6 представлены результаты испытаний на испарение материала катодов на основе гексаборида лантана, вольфрама, графита и оксида бария.



Рисунок 4.6 Испарение материала с поверхности катода в зависимости от эмиссионной плотности тока

На основе полученной зависимости, можно установить, что испарение материалов катодов на основе гексаборида лантана и оксида бария происходит медленнее на несколько порядков, чем в односоставных катодах на основе вольфрама и графита. Наименьшей скоростью испарения обладает гексаборид лантана, что повышает ресурс работы катодного узла и, как следствие, время функционирования установки в целом.

Синтезированные катоды на основе гексаборида лантана исследовались на термическую устойчивость, для этих целей проводили отжиг готовых изделий в диапазоне температур от 800 до 1900 К в инертной среде и дальнейшему

испытанию на микротвердость, испытания проводились на приборе NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000Xc нагрузкой на пирамиду Виккерса 20 г . Полученные результаты представлены в таблице 4.1

Таблица 4.1 Значение микротвёрдости синтезированного гексаборида лантана

Температура отжига, К	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
Твердость, ГПа	24,3	24,4	24,8	25,2	25,7	25,91	26,25	26,42	26,68	26,75	26,7	26,74

Анализируя полученные результаты значений микротвердости после отжига в рабочем диапазоне температур от 800К до 2000 К, можно отметить, что значение микротвердости монотонно возрастает при нагревании от 800 до 1200 К, затем при дальнейшем увеличении температуры отжига значение микротвердости остается постоянным (в пределах 10%). Такое поведение может быть объяснено удалением при высоких температурах остатков оксида бора, присутствующих в образце (не более 5%масс.), что может снижать первоначальную твердость целевого продукта.

Таким образом, полученный в режиме СВС гексаборид лантана, является устойчивым в рабочем диапазоне температур.

4.3. Технология получения гексаборида лантана методом СВС для использования в ускорительной технике

Изучив основные характеристики полученного эмиссионного материала можно сформулировать основные этапы технологии получения гексаборида лантана методом СВ-синтеза.

Технологическая схема производства эмиссионного материала на основе гексаборида лантана включает в себя следующие операции: дозировка,

перемешивание, механическая активация шихты, запресовка образца, сжигание (СВ-синтез). Новым технологическим решением является использование на стадии подготовки шихты - механической активации для повышения реакционной способности шихты реагентов. Схема основных процессов, включающих синтез LaB_6 , представлена на схеме

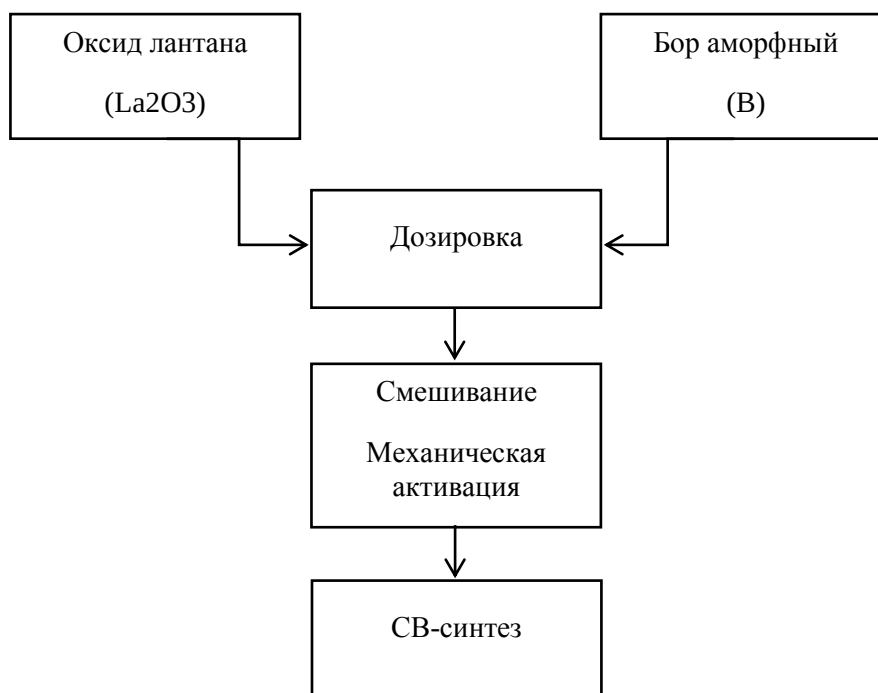


Рисунок 4.7 Технологическая схема синтеза гексаборида лантана методом СВ-синтеза

Подготовка шихты осуществлялась следующим образом. Исходные вещества: оксид лантана и бор аморфный дозировались весовым методом из расчета на прохождение реакции синтеза гексаборида лантана в соотношении: La_2O_3 – 65 мас.%, В – 35 мас.%. Далее шихта перемешивалась сухим методом в шнековом кубическом смесителе и затем помещалась для механической активации в планетарный фрикционный активатор АГО-2С до достижения оптимального среднечисленного размера частиц. После чего проводилось помещение активированной шихты в пресс-формы для изготовления образцов

цилиндрической формы при давлении пресования 17 МПа. Синтез производили в условиях технического вакуума в установке постоянного давления.

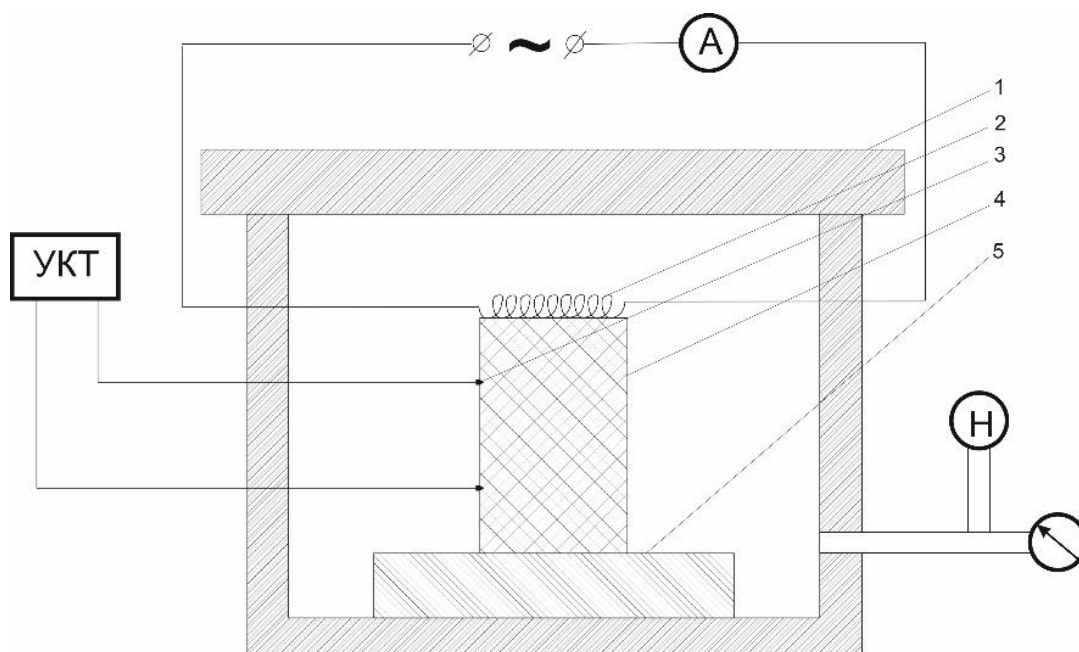


Рисунок 4.8 Экспериментальная установка для получения СВС–материалов:
1 – крышка реактора; 2 – вольфрамовая нить; 3 – термопара; 4 – синтезируемый образец; 5 – несгораемая подставка

Для обеспечения стационарного режима горения шихту подогревали до температуры порядка 450 К. Поджиг осуществляли с помощью вольфрамовой спирали при прохождении по ней тока порядка 20 мА. Скорость нагрева вещества при СВ-синтезе составлял от 10 град/сек до 20 град/сек, скорость распространения волны горения 3,5 мм/сек. Синтез происходит в режиме послойного горения.

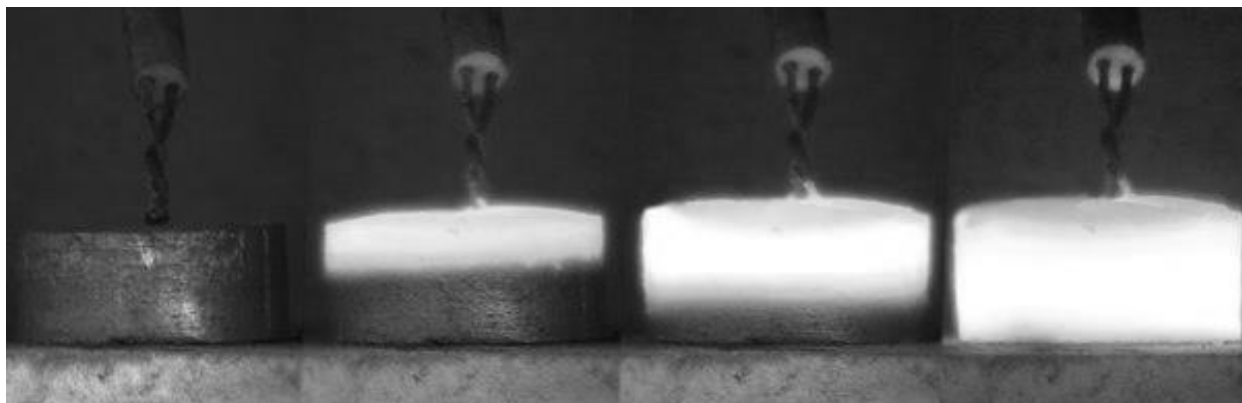


Рисунок 4.9 Синтез гексаборида лантана в режиме послойного горения

Температура процесса синтеза контролировалась термопарами, расположенными на поверхности образца с выводом на устройство контроля температур ОВЕН. Максимальная температура горения составляла 1820 К. (рисунок 4.10)

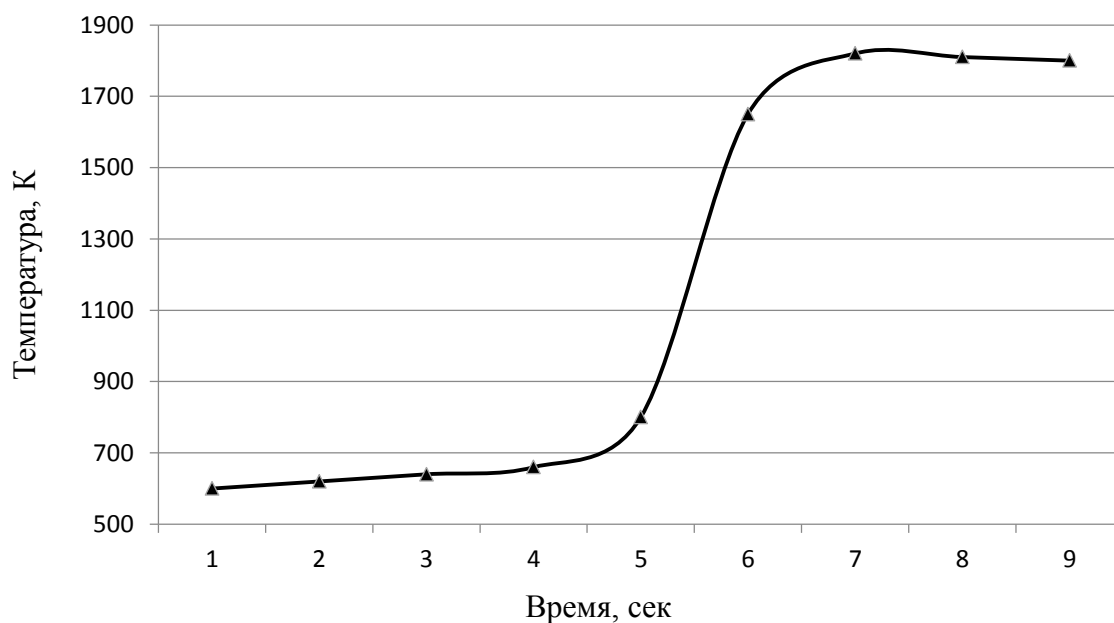


Рисунок 4.10 Термограммы горения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-В}$ при среднечисленном размере частиц 2,5 мкм

По результатам проведенных анализов физико-химических параметров синтезированных образцов был получен гексаборид лантана, обладающий необходимым фазовым составом и эмиссионными свойствами.

Метод СВС прост, производителен, энергетически выгоден по сравнению с традиционными способами получения гексаборида лантана. Продукт, полученный данным способом, обладает необходимым набором свойств для использования в высокоэмиссионной технике.

Заключение

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач, согласно принятой методологии работы по созданию высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана в режиме технологического горения, с заданным фазовым составом и обладающих необходимыми эмиссионными характеристиками, проведены следующие исследования:

- осуществлен анализ способов получения гексаборида лантана, проанализирована возможность получения гексаборида лантана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
- рассмотрены и реализованы основные стадии управления СВ-синтезом при синтезе гексаборида лантана из смеси оксида лантана и бора;
- рассмотрены закономерности формирования морфологического состава шихты при механической активации, термодинамические особенности протекания реакции из механически активированной шихты;
- изучены основные физико-химические процессы, протекающие при синтезе гексаборида лантана, структурнофазовые особенности полученных материалов;
- осуществлена разработка рациональных технологических приемов получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана в режиме технологического горения.

В ходе исследования установлено:

- для получения монофазного продукта гексаборида лантана, синтезированного в режиме технологического горения, необходимо использовать дополнительные методы управления реакцией синтеза на стадии подготовки шихты;
- влияние процесса механоактивации на параметры шихты исходных компонентов: среднечисленный размер частиц в зависимости от режима

обработки может быть уменьшен в 6 раз до 2,5 мкм, удельная поверхность в результате самопроизвольного гранулирования уменьшается на порядок через 15 мин обработки;

- изменяются параметры протекания реакции технологического горения после механической активации: снижается температура инициирования реакции на 100 К (с 830 К до 730 К), при этом происходит увеличение максимальной температуры реакции на 450 К (с 1500К до 1950К), увеличивается скорость протекания реакции, что в свою очередь позволяет достичь фазовой чистоты продукта до 95 % при среднечисленном размере частиц 2,5 мкм.

- эмиссионные свойства катодов, полученных на основе гексаборида лантана, синтезированного в СВ-режиме. Улучшенные характеристики катодов позволят получать более стабильные электронные потоки, а также продлить ресурс работы катодов по сравнению с традиционными катодами на основе металлов и графита.

Таким образом, полученные результаты по синтезу гексаборида лантана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием механической активации на стадии подготовки шихты могут быть рекомендованы для получения всей группы высших боридов редкоземельных металлов в режиме технологического горения для обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик.

Перспективы развития работы заключаются в более глубоком исследовании механических и эмиссионных характеристик гексаборида лантана в узлах генерации электронов при различных режимах работы, исследовании возможности улучшения эксплуатационных параметров гексаборида лантана по разработанной технологии в составе сложных систем и расширении способов управления свойствами эмиссионных материалов с помощью добавок.

Основные выводы

1. Синтез гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе смеси реагентов La_2O_3 (65 масс.%) и В (35 масс.%) без применения дополнительных способов изменения начальных параметров шихты не представляется возможным ввиду низкого содержания целевой фазы в синтезированном образце (25 масс.%), что не позволяет достигнуть необходимых рабочих параметров катодного узла (стабильность пучка, эмиссионная плотность тока).

2. Механическая активация обеспечивает снижение температуры инициирования реакции горения на 100 К в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-В}$ по сравнению с использованием других рассмотренных способов изменения термодинамических параметров реакции горения (изменение плотности при изменении величины прессования исходных образцов и предварительный подогрев) за счет увеличения удельной поверхности компонентов шихты до значений около 5,5 м²/г.

3. Зависимость среднечисленного размера частиц шихты от режимов механической активации носит немонотонный характер и достигает своего минимального значения (2,5 мкм) при величине 55g. Дальнейшая интенсификация обработки шихты приводит к ухудшению реакционной способности системы, вследствие увеличения среднечисленного значения за счет агломерации частиц и локального протекания химических реакций в процессе механоактивации.

4. Использование механической активации шихты позволяет достигнуть температуры синтеза более 1800 К, что позволяет получить практически монофазный продукт с содержанием целевой фазы гексаборида лантана 95 масс.%, что не представляется возможным при использовании традиционных способов управления процессом СВС.

5. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием механической активации шихты обеспечивает достижение улучшенных характеристик микроострий поверхности катода (поверхностная

плотность $4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и высота микроострий 5-15 мкм), обеспечивающие увеличение ресурса катода и однородность электронного пучка.

6. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения катодных материалов на основе гексаборида лантана позволяет повысить эффективность использования установок, генерирующих электронные пучки. В экспериментах было установлено увеличение величины выведенной из катодного узла энергии на 12-17% и стабильности электронного пучка на 15% по сравнению с традиционными односоставными катодами на основе металлов и графита.

Список литературы

1. Пат. 2432636 Российская Федерация, МПК H01J 19/068, H01J 19/066 Эмитирующее электроны устройство и панель отображения, включающая в себя такое устройство / Аоки Наофуми (JP), Нисида Содзи (JP).; Патентообладатель: Кэнон кабусики кайся (JP). - №2009144567/07; заявл. 01.12.2009; опубл. 10.06.11, Бюл. № 16
2. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С., Перевислов С.Н. Конструкционная керамика в системе LAB6–SiC–W2B5 // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – №. 2-2. – С. 102-106.
3. Пат. 2421843 Российская Федерация, МПК H01J 1/148, H01J 31/08, H01J 31/20 Устройство для эмиссии электронов и панель для создания изображения с использованием этого устройства, а также устройство для создания изображения и устройство для отображения информации / Кобаяси Тамаки (JP), Нисида Содзи (JP),
4. Истомин С.Я., Антипов Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 7. – С. 686-700.
5. Добрецов, Л.Н. Эмиссионная электроника / Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. – М.: Наука, 1966. – 564 с.: ил. – Библиогр.: С. 543-558.
6. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник / В. С. Фоменко; под ред. Г.В. Самсонова. – 3-е изд., доп. и перераб. – Киев: Наукова думка, 1970. – 147 с.: ил. – Библиогр.: С. 134-146.
7. Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Ирочкуровский Д.И. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах // Успехи физических наук. – 1983, Февраль. – Т. 139, №2. – С. 265-302.

8. Электрорадиоматериалы: учебное пособие для студентов вузов / Б.М. Тареев, Н.В. Короткова, В.М. Петров, А.А. Преображенский; ред. Б.М. Тареев. – М.: Высшая школа, 1978. – 336 с.
9. Сирота, Н.Н. Низкотемпературная теплоемкость и характеристические термодинамические функции гексаборида лантана / Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72. – № 11. – С. 1967.
10. Елинсон, М.И. Автоэлектронная эмиссия / М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев; ред. Д.В. Зернов. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1958. – 272 с.
11. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник / В.С. Фоменко; отв. ред. И.Я. Дехтяр. – 4-е изд., перераб. и доп. – Киев: «Наукова думка», 1981. – 339 с.
12. Положение редкоземельных элементов в периодической таблице д. И. Менделеева Сарычев Г.А., Тананаев И.Г. Цветные металлы. 2012. № 3. С. 24-31.
13. Добрецов, Л.Н. Эмиссионная электроника / Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова; ред. Б.Б. Шишкин. – М.: Наука, 1966. – 543 с.
14. Елинсон М. И., Васильев Г. Ф. Автоэлектронная эмиссия. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1958. – 274 с.
15. Юферов, В.Б. и др. Импульсный плазменный катод с большой эмитирующей поверхностью // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения. – 2004. – № 4. – С. 4.
16. Диагностический инжектор секундного диапазона на основе источника плазмы с полым катодом из гексаборида лантана / П.П. Дейчули, А.А. Иванов, В.В. Мишагин, А.В. Сорокин, Н.В. Ступишин, Г.И. Шульженко // XXXI Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС: сборник трудов, 16 – 20 февраля, 2004.

17. Бурукин С.С., Кузнецов Г.Д. Анализ факторов, определяющих долговечность холодных катодов на основе гексаборида лантана // Известия высших учебных заведений. – 2008. – № 2. – С. 51-54.
18. А.С.Борсяков, А.М.Беликов. Современные аспекты теории реакционной диффузии при формировании борсодержащих покрытий. - Воронеж, 2000. - 133с.
19. Lundstrom T. Structure, defects and properties of some refractory borides // Pure & Applied Chem. – 1985. Vol. 57. – №10. – pp. 1383-1390.
20. J.M.Lafferty, J.Appl.Phys. 22, 299 (1951)
21. A.I.Kondrashov, N.I. Siman, I.A. Podchernyaeva, Porog. Metall. 176, 62 (1977)
22. C.Oshima, E.Bannai, etc. Appl.Phys. 48, 3925, (1977)
23. E.K.Storms and B.Mueller, 10th Materials Research Symposium, 1978
24. P.G.Perkins, Boron and Refractory Borides, edited by V.I. Matkovich (Springer, 1977)
25. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1988. – 303 с.
26. Бор, его бескислородные соединения и их применение в современной технике / А.С. Нечепуренко, В.М. Шамриков, Ю.Я. Ласыченков, С.В. Самунь, В.И. Кислицын // Труды УНИХИМа, выпуск 72. – Екатеринбург: УНИХИМ. – 2005. – 144 с.
27. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.: ил. – Библиогр.: С. 331-373.
28. Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Орданьян С.С. Гексабориды металлов II-III групп: синтез и создание катодных материалов // Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015: сборник материалов междисциплинарного научного форума, г. Санкт-Петербург, 20-22 октября 2015 г. – С. 42-45.

29. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Овсиенко А.И. Физико-механические свойства материалов в системе $\text{LaB}_6 - \text{SiC} - \text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2 - \text{W}_2\text{B}_5$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 3. – С. 3-7.
30. Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана / В.С. Кресанов, Н.П. Малахов, В.В. Морозов и др.; ред. О.П. Дунаева. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 152 с.
31. Wang, L. Electronic structures and properties of lanthanide hexaboride nanowires / L. Wang, G. Luo, D. Valencia, C.H. Sierra Llavina, R.F. Sabirianov, J. Lu, Jun-Qiang Lu, Wai-Ning Mei, C. Li Cheung // Journal of Applied Physics. – 2013. – № 14. – pp. 76-81.
32. Pedrini, D. Theoretical Model of a Lanthanum Hexaboride Hollow Cathode / D. Pedrini, R. Albertoni, F. Paganucci, M. Andrenucci // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2015. – № 1. – pp. 209-217.
33. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. Соединения редкоземельных элементов: гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. – М.: Наука, 1983. – 270 с.
34. Моисеев Г.К., Ивановский А.Л. О составе нестехиометрических боридов некоторых металлов // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2005. – С. 1544-1549.
35. Гурин, В.Н. и др. Свойства неравновесной поверхности гексаборида лантана, образующейся в итоге полевого испарения // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – № 9. – С. 97-104.
36. Кресанов В.С., Малахов Н.П., Морозов В.В. Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 152 с.
37. Самсонов, Г.В. и др. Термоэмиссия сложных сплавов с участием гексаборида лантана // Порошковая металлургия. – 1977. – № 1. – С. 21-28.

38. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Таран А.А. Функциональная керамика в системе LaB₆ – SiC – W₂C // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 6. – С. 3-8.
39. Влияние элементного состава поверхности на эмиссионно-адсорбционные свойства гексаборидлантановых покрытий / В.И. Ярыгин, Д.А. Городецкий, В.К. Цхакая, Ю.Г. Щудло // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – Вып. 1. – С. 29-35.
40. Бустани, И. и др. Полевое испарение гексаборида лантана и оценка стабильности образующихся кластеров // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – № 23. – С. 43-49.
41. Богомол, Ю.И. и др. Влияние ультразвуковой и термической обработки на структурное совершенство монокристаллов LaB₆ // Research Bulletin of NTUU «Kyiv Polytechnic Institute». – 2008. – № 5.
42. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С., Перевислов С.Н. Конструкционная керамика в системе LaB₆–SiC–W₂B₅ // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – №. 2-2. – С. 102-106.
43. Давыденко В.И., Иванов А.А., Шульженко Г.И. Сильноточный электронный эмиттер на основе гексаборида лантана для квазистационарного дугового генератора плазмы // Физика плазмы. – 2015. – Т. 41. – № 11. – С. 1004-1007.
44. Н.Н Смирнягина Синтез и свойства слоев боридов переходных металлов, сформированных под воздействием электронного пучка в вакууме // Труды II междунар крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». Улан-Удэ Изд-во БНЦ СО РАН, 2006 С 133-138
45. Пат. 2228238 Российская Федерация, МПК В22F 3/12, С22С 29/06, С22С 29/14 Способ получения композита на основе боридов, карбидов металлов IV-VI и VIII групп / Максимов Ю.М., ЛепакOVA О.К., Терехова О.Г., Костикова В.А.; Патентообладатель: Томский научный центр СО РАН. - № 2003108117/02; заявл. 24.03.03; опубл. 10.05.04, Бюл. № 13

46. Корнилов, И.И. Металлиды и взаимодействие между ними / И.И. Корнилов. – М.: Наука, 1964. – 181 с.
47. Hasan, M. Low temperature carbothermal and boron carbide reduction synthesis of LaB₆ / M. Hasan, H. Sugo, E. Kisi // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – pp. 176-182.
48. Электрохимический синтез дисперсных порошков боридных фаз лантана из галогенидных расплавов / Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова // Известия вузов. – 2014. – С. 11-16.
49. Гурин, В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // Успехи химии, 1972. – Т. 41. – № 4. – С. 616-647.
50. Моисеев, Г.К. Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл – бор / Г.К. Моисеев, А.Л. Ивановский // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – № 3. – С. 5-9.
51. Шаповал, В.И. Высокотемпературный электрохимический синтез карбидов, силицидов и боридов металлов VI-A группы в ионных расплавах / В.И. Шаповал, В.В. Малышев, И.А. Новоселова, Х.Б. Кушхов // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – № 6. – С. 928-931.
52. Шаповал, В.И. и др. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV-VI групп // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 2. – С. 133-141.
53. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов переходных металлов в вакууме // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 138. – № 1. – С. 48-54.
54. Взрывной синтез боридов и других перспективных материалов / В.А. Мали, В.А. Неронов, Т.С. Тесленко, В.П. Перминов // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2008. – Т. 3. – № 2.

55. Получение дисперсных материалов на основе оксидов титана, циркония, церия и иттрия плазмохимическим методом Буйновский А.С., Обходская Е.В., Сачков В.И. Цветные металлы. 2013. № 2 (842). С. 67-71.

56. Разработка и получение лигатур для сложнолегированных титановых сплавов с повышенным содержанием тугоплавких элементов Логачев И.А., Лукьянова Н.А., Мельников С.А. Титан. 2014. № 1 (43). С. 21-24.

57. Ким Т.Б., Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н. Термодинамическое моделирование образования боридов и карбидов переходных металлов в вакууме // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 189-195.

58. Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Синтез материалов на основе боридов – Известия Академии наук СССР.: Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15. – С. 342.

59. Кушхов, Х.Б. и др. Электрохимический синтез функциональных порошков на основе лантана и бора из галогенидных расплавов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2013. – С. 31.

60. Нешпор, В.С. Приготовление бориды лантана путем восстановления окиси лантана карбидом бора // Vysokotemperaturnye metallokeramicheskie materialy. – 1962. – С. 96.

61. Бурханов, Г.С. Монокристаллы карбидов и боридов переходных металлов // Новые металлургические процессы и материалы: сборник научных трудов. – 1991. – С. 174.

62. Корсукова М.М., Гурин В.Н. Физико-химические проблемы получения бездефектных монокристаллов гексаборида лантана // Успехи химии. – 1987. – Т. 56. – № 1. – С. 3-28.

63. Бондаренко Я.А., Рыченко А.В. Технология получения монокристаллического гексаборида лантана для катодов-компенсаторов // Решетневские чтения: сборник трудов Международной конференции. – 2015. – Т. 1. – № 19. – С. 150-151.

64. Directed self-propagating high-temperature synthesis of a series of explosion-emissive metalloceramic materials / V.I. Boiko, O.Yu. Dolmatov, O.A. Nuzhin, I.V. Shamanin // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 1996. Vol. 32. – №1. – pp. 50-56.

65. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учебное пособие; под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение – 1, 2007. – 471 с.

66. Мержанов А.Г. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72, вып.4. – С. 323-345.

67. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73, вып.2. – С. 157-170.

68. Vadchenko, S.G. Gas release during combustion of Ti + 2B films: Influence of mechanical alloying / S.G. Vadchenko // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2015. – № 2. – pp. 89-92.

69. Ponomarev, M.A. SHS in preliminary structured compacts: I. Ni–Al blends / M.A. Ponomarev, V.E. Loryan, N.A. Kochetov, A.G. Merzhanov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2013. – № 4. – pp. 193-201.

70. Разработка экспрессного метода оценки полноты протекания реакций в процессах, идущих с выделением газовой фазы Кулифеев В.К., Трубаков Ю.М., Кропачев А.Н., Паршин Б.Д., Подрезов С.В. *Технология металлов*. 2014. № 2. С. 03-07.

71. Ponomarev, M.A. SHS in preliminary structured compacts: II. Ti–2B and Ti–Al blends / M.A. Ponomarev, V.E. Loryan, A.S. Shchukin, A.G. Merzhanov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2013. – № 4. – pp. 202-209.

72. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов Аврамчик А.Н., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Болгару К.А. Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. С. 26-28.

73. Metal-ceramic composites prepared under combustion conditions and their catalytic activity in dye degradation Skvortsova L.N., Batalova V.N., Chukhlomina L.N. Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Т. 87. № 11. С. 1686-1692.

74. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов Аврамчик А.Н., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Болгару К.А. Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. С. 26-28.

75. Кушхов, Х.Б. и др. Высокотемпературный электрохимический синтез тугоплавких соединений на основе самария и бора в галогенидных расплавах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – С. 29.

76. Гадалов, В.Н. и др. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплуатационных свойств деталей и инструмента // Вестник Курской Государственной Сельскохозяйственной Академии. – 2012. – Т. 1. – № 1. – С. 130-133.

77. Азотирование титанохромового ферросплава методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Хабас Т.А. Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 7-2. С. 368-372.

78. СВ-синтез композиционной керамики на основе β -сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al Чухломина Л.Н., Болгару К.А., Аврамчик А.Н. Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 1-2. С. 15-19.

79. Амосов А.П., Макаренко А.Г., Окунев А.Б. Синтез композиционных порошковых соединений в режиме СВС с фильтрацией газов при атмосферном давлении // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Физико-математические науки. – 2002. – № 16. – С. 118-121.

80. Phase composition of the products of combustion of ferroaluminum silicon in nitrogen in the presence of fluorine containing additives Chukhlomina L.N., Bolgaru K.A. Glass and Ceramics. 2014. T. 71. № 5-6. С. 205-207.

81. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамической композиции на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция и ильменита Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Верещагин В.И. Стекло и керамика. 2010. № 9. С. 15-18.

82. Получение катодных материалов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Чурсин С.С. //Сборник статей «Высокие технологии, исследования, образование, экономика», Том 1 – СПб.: Издательство Политехнического университета, 2012 – с.101-102.

83. Synthesis of functional materials for nuclear engineering: Temperature profile of SHS reaction/ Demyanyuk D. G. , Dolmatov O. Y. , Isachenko D. S. , Kuznetsov M. S. , Semenov A. O.// Explosion/combustion-assisted production of new materials: science and technology/ ed.by A.A.Deribas, Yu.B.Scheck. – Kaliningrad: I.Kant BFU, 2011. – p.15-18.

84. Прямилова Е.Н., Лямин Ю.Б., Пойлов В.З. Технология получения и микроструктура керамики на основе борида циркония // MASTER`S JOURNAL. – 2015. – № 1. – С. 107-111.

85. Василенко В.Н. Высокотемпературный механохимический синтез тугоплавких соединений: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Пермь, 1993. – 18 с.

86. Установка для синтеза полупроводниковых металлооксидных материалов Жек В.В., Андропов М.О., Владимиров А.А., Нефедов Р.А., Сачков В.И., Малиновская Т.Д. В сборнике: Современные тенденции развития науки и производства Сборник материалов III Международной научно-практической конференции. Западно-Сибирский научный центр; Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева. 2016. С. 100-103.

87. Способ получения материала, содержащего гексаборид лантана и диборид титана: пат. 2569875 РФ: МПК В22F 3/23 / Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Чурсин С.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – № 2014119077/02; заявл. 12.05.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл № 33.

88. Твердофазное взаимодействие механоактивированного кремнезема с тетрафторидом урана в условиях отсутствия перемешивания компонентов Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Давыдов А.В., Жуков А.В., Клименко О.М., Меркушкин А.О., Сарычев Г.А. Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 10. С. 3-9.

89. Kinetics of Mechanoactivation of Tribochemical Processes / S.B. Bulgarevich, M.V. Boiko, E.N. Tarasova, V.A. Feizova, K.S. Lebedinskii // Journal of Friction and Wear. – 2012. Vol. 33. – № 5. – pp. 345-353.

90. Demyanyuk D. G. , Dolmatov O. Y. , Isachenko D. S. , Kuznetsov M. S. , Semenov A. O.. Behavior of TiO₂-B System under Mechanical Activation //Advanced Materials Research. – 2015. – Т. 1084. – С. 7-10.

91. Закусилов В.В., Кузнецов М.С., Долматов О.Ю., Семенов А.О. изменение морфологических свойств смеси оксида лантана (III) и бора при механической активации // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 5-1. – С. 41-45.

92. Механоактивационные процессы как способ управления синтезом боросодержащих материалов на основе гексаборида лантана / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю.// Известия вузов. Физика / Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации; Томский Госуниверситет. — 2013. — Т. 56, № 4, ч. 2. — С. 151-154.

93. Effect of Mechanical Activation on Ignition and Combustion of Ti – BN and Ti – SiC – C Blends / N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.V.

Sachkova, R.B. Neder, A. Magerl // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2011. Vol. 20. – № 3. – pp. 191-199.

94. Влияние механической активации на синтез высокоэмиссионных материалов, получаемых в режиме СВС / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Чурсин С.С. //Тезисы докладов «Десятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых», 21-23 ноября 2012 г., - г. Черногоровка – с.46-48.

95. Волков В.С., Беззубцева М.М., Романейн Н.В. К вопросу исследования селективности измельчения материалов электромагнитной механоактивацией // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 11-3. – С. 329-332.

96. Влияние механоактивации на процесс твердофазного взаимодействия UF4 с кварцем Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М., Давыдов А.В., Жуков А.В., Чекмарев А.М., Сарычев Г.А., Кудрявцев Е.М. Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11-12. С. 18-22.

97. Кособудский И.Д. и др. Механохимическая активация песка в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [Текст] // Стекло и керамика. – 2015. – №. 6. – С. 15-19.

98. Коузов, П.А. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / П. А. Коузов, Л. Я. Скрыбина. – Ленинград: Химия, 1983. – 143 с.

99. Particulate Size Measurement; T. Allen, Chapman & Hall. 4th Edition, 1992

100. G.J.J. Beckers, H.J. Veringa; Powder Technology 60 (1989) p245-248.

101. С. Грег, К. Синг Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. 2-е изд. Москва «МИР», 1984.

102. В.А. Киреев, Курс физической химии, Москва, «Госхимиздат» 1975

103. Материалы официального сайта компании «Quantachrome»

104. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-графический анализ металлов. М: Metallurgizdat, 1963. 256 с.

105. Самбуева С.Р., Кодесс Б.Н. Рентгенодифракционное исследование боридов переходных металлов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2015. – № 3. – С. 12-17.
106. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложения. М: Металлургия, 1970. 107 с.
107. Kraus W., Nolze G. (1996). J. Appl. Cryst. 29. 301–303.
108. Фазовый состав продуктов горения ферросиликоалюминия в азоте в присутствии фторсодержащих добавок Чухломина Н., Болгару К.А. Стекло и керамика. 2014. № 6. С. 25-27.
109. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
110. Закусилов В.В., Чурсин С.С. Исследование влияния давления прессования на плотность эмиссионных материалов на основе гексаборида лантана // Современные техника и технологии: сборник трудов XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 2 т, Томск, 5-9 Октября 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 120-122 3.
111. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 79-90.
112. Исаченко Д.С. Динамика температурных полей при направленном синтезе борсодержащих материалов для ядерных установок: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Д.С. Исаченко; ТПУ; науч. рук. О.Ю. Долматов. – Томск, 2009. – 24 с.
113. Dolmatov, O., Zakusilov, V., Kuznetsov, M., Pimenov, N., Chursin, S. Mechanical activation influence on the morphological properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}$ IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 124 (1), 2016

114. Левина, Е.Ю. Математическая модель механоактивации для невязких жидких сред / Е.Ю. Левина, М.Ю. Левин, С.А. Нагорнов // Потенциал современной науки. – 2015. – № 3. – С. 34-40.

115. Изучение влияния параметров механоактивации на распределение линейных размеров частиц /Закусилов В. В. , Кузнецов М. С. // Тринадцатая всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова: программа и тезисы докладов, Черногоровка, 25-27 Ноября 2015. - Черногоровка: ИСМАН, 2015 - С. 77-79

116. Tomaev, V.V. Control of phase composition of silver iodide by mechanoactivation / V.V. Tomaev, Yu.S. Tver'yanovich, M.D. Bal'makov, I.A. Zvereva // Glass Physics and Chemistry. – 2015. – № 6. – pp. 637-642.

117. Dolgoborodov, A.Yu. Combustion and detonation of mechanoactivated aluminum – potassium perchlorate mixtures / A.Yu. Dolgoborodov, B.S. Ermolaev, A.A. Shevchenko, V.A. Teselkin, V.G. Kirilenko, K.A. Monogarov, A.N. Streletskii // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – № 4. – pp. 615-624.

118. Fedorova, N.I. Effect of the mechanoactivation treatment of coals mixed with an alkali on the properties of adsorbents obtained on their basis / N.I. Fedorova, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // Solid Fuel Chemistry. – 2014. – № 4. – pp. 245-250.

119. Kochetov, N.A. Mechanically activated SHS of NiAl: Effect of Ni morphology and mechanoactivation conditions / N.A. Kochetov, S.G. Vadchenko // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. – № 1. – pp. 55-58.

120. Shkodich, N.F. Reactivity of mechanoactivated Ni–Al blends / N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.V. Sachkova, R. Chassagnon // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. – № 2. – pp. 104-109.

121. Kurbatkina, V.V. Fabrication of submicron powders and nanostructured NiAl-based granules by the SHS method from a mechanically activated mixture /

V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, A. Rakhimova, A.I. Logacheva, E.A. Levashov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2015. – № 5. – pp. 561-566.

122. Kochetov, N.A. SHS in the Ni–Al system: Influence of mechanical activation, vacuum heat treatment, and ambient pressure / N.A. Kochetov, N.V. Markin // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – № 3. – pp. 132-134.

123. Kochetov, N.A. Effect of the time of mechanical activation of a Ti + 2B mixture on combustion of cylindrical samples and thin foils / N.A. Kochetov, S.G. Vadchenko // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2015. – № 4. – pp. 467-471.

124. Гуляев П.Ю., Милюкова И.В. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза // Информационные системы и технологии. – 2009. – № 3. – С. 93-99.

125. Евстигнеев, В.В. и др. Динамический тепловой взрыв в механически активированных порошковых смесях // Ползуновский вестник. – 2007. – № 4. – С. 162-167.

126. ЛепакOVA, О. К. и др. Влияние механической активации и добавок кремния на структуру и свойства материалов, спеченных из СВС-композиционного порошка TiB₂-Fe // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 1. – С. 71-76.

127. Дорофеев, Г.А. и др. Влияние механоактивации на состав нитридов переходных металлов, полученных в процессе СВС под давлением азота // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 12. – № 1. – С. 5-12.

128. Стрелкова И.Л., Шубин Б.Г., Шубин Б.Г. Планетарная мельница для производства ультрадисперсных порошков // Известия вузов. – 2011. – № 11/3. – С. 175-178.

129. Липилин А.Б., Векслер М.В., Коренюгина Н.В. Новая техника механического диспергирования // Полимерные материалы. – 2013. – № 2. – С. 26-31.

130. Механоактивация – способ повышения эффективности энергоемких конденсированных систем / Д.А. Иванов, Д.Б. Мееров, К.А. Моногаров, Н.В. Муравьев, О.С. Орджоникидзе, А.Н. Пивкина, Ю.В. Фролов // Горение и взрыв. – 2010. – Т. 3. – № 3. – С. 210-213.

131. Механохимический синтез, компактирование интерметаллических сплавов с нанокристаллическими элементами субструктуры / В.К. Портной, А.В. Леонов, А.И. Логачева, А.В. Логачев // Известия РАН. – 2012. – Т. 76. – № 3. – С. 71-73.

132. Митченко С.А. Механохимия в гетерогенном катализе // Теоретическая и экспериментальная химия, 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 199-214.

133. Закусилов В.В. Исследование влияние механоактивации на параметры исходной шихты при СВ-синтезе // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Томск, 9 – 11 ноября 2015 г. – Томск, 2015. – 2015. – С. 209-213.

134. Васильковская М.А., Савяк М.П. Структурные изменения в переходных металлах четвертой и пятой групп при механосинтезе их боридов // ББК 72: 74 С56. – 2014. – С. 12.

135. Лабыкин М.Б., Шклярченко Е.В. Факторы управления самораспространяющимся высокотемпературным синтезом при получении боридов // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции, г. Томск, 3-6 июня 2015 г. – Томск, 2015. – 2015. – С. 46.

136. Влияние механической активации на микроструктуру СВС-композита / В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, С.Г. Вадченко, А.В. Самохин // Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИСМАН: письма о материалах. – 2015. – Т. 5, №1. – С.70-73.

137. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Effect of the Time of Mechanical Activation of a Ti + 2B Mixture on Combustion of Cylindrical Samples and Thin Foils // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2015. Vol. 51. – № 4. – pp. 77-81.

138. Kochetov N.A., Markin N.V. SHS in the Ni – Al System: Influence of Mechanical Activation, Vacuum Heat Treatment, and Ambient Pressure // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. Vol. 24. – № 3. – pp. 132-134.

139. Reactivity of Mechanically Activated Powder Blends: Role of Micro and Nano Structures / A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, R. Chassagnon, N.V. Sachkova, O.D. Boyarchenko // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2013. Vol. 22. – № 4. – pp. 210-216.

140. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Mechanically Activated SHS of NiAl: Effect of Ni Morphology and Mechanoactivation Conditions // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. Vol. 21. – № 1. – pp. 55-58.

141. Kochetov, N.A. Mechanoactivation of Ni-Al blends in a ball mill: Influence of ball size / N.A. Kochetov, I.D. Kovalev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – № 3. – pp. 171-173.

142. Clough, J.M. Mechanochemical Reactions Reporting and Repairing Bond Scission in Polymers / J.M. Clough, A. Balan, R.P. Sijbesma // Polymer Mechanochemistry. – 2015. – pp. 209-238.

143. Kalinkin, A.M. Synthesis of geopolymer materials based on slags of nonferrous metallurgy with the use of mechanoactivation / A.M. Kalinkin, S. Kumar, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – № 1. – pp. 26-30.

144. Bulgarevich, S.B. Kinetics of mechanoactivation of tribochemical processes / S.B. Bulgarevich, M.V. Boiko, E.N. Tarasova, V.A. Feizova, K.S. Lebedinskii // Journal of Friction and Wear. – 2012. – № 5. – pp. 345-353.

145. Влияние механической активации на микроструктуру СВС-композита / В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, С.Г. Вадченко, А.В. Самохин // Федеральное

государственное бюджетное учреждение науки ИСМАН: письма о материалах. – 2015. – Т. 5, №1. – С.70-73.

146. Колесников, В.И. и др. Механоактивация при фрикционных взаимодействиях и законы трения скольжения и качения // Трение и износ. – 2011. – Т. 32. – № 6. – С. 489-495.

147. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Тепловой взрыв в механоактивированных гетерогенных системах // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 74-83.

148. Гринчук, П.С. и др. Быстрая и медленная моды распространения фронта горения в гетерогенных системах // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 84. – № 1. – С. 13-17.

149. Абдулкаримова, Р.Г. и др. О влиянии фазовых превращений на неизотермический синтез в механоактивированных гетерогенных системах // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45. – №. 1. – С. 56-67.

150. Шкодич, Н.Ф. Фазовые превращения в механоактивированных двухкомпонентных системах в процессе СВС / Н.Ф. Шкодич // VII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, Екатеринбург, 27 ноября – 1 декабря 2006 г. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. – С. 100.

151. Гуляев П.Ю., Милюкова И.В. Оптимизация параметров механоактивации шихты в процессах СВ-синтеза // Вестник Югорского государственного университета. – 2009. – № 2. – С. 29-36.

152. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе // Новосибирск: Параллель. – 2008. – Т. 164. – № 2. – 167 с.

153. Орлов, В. Л. и др. Стабильность твердого раствора при облучении и механоактивации // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 9. – С. 79-84.

154. Арутюнова, А.П. и др. Эффективные катоды микротрона [Электронный ресурс] // Известия ТПИ. – Томск: Изд-во Томского ун-та. – 1969. – Т. 156: Ускорители заряженных частиц и радиоэлектроника ускорителей. – С. 144-148.

155. Ярышев Н.Г., Медведев Ю.Н., Токарев М.И. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе: учебное пособие. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва: Прометей, 2015. – 195 с.

156. Березин, А.В. и др. Метод частиц для электронов в рассеивающей среде // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2015. – Т. 55. – № 9. – С. 1566-1578.

157. Бабин С.А., Лабусов В.А. Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 1. – С. 40-49.

158. Басков В.А. Регистрация электронов высокой энергии спектрометром направленного действия // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – № 11-12. – С. 785.

159. Многокомпонентные фторидные стёкла для детектирования радиационных полей Басков П.Б., Сахаров В.В., Степанов В.А. Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 3 (79). С. 115-120.

160. Кудин, Л.Г. и др. Техника ядерного эксперимента // Приборы и техника эксперимента. – 2016. – № 1. – С. 61-67.

161. Газизов, И.М. и др. Кинетика отклика тока детекторов TlBr в поле γ -излучения высокой мощности дозы // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – № 3. – С. 405-410.

162. Бараночников М. Приемники и детекторы излучений: справочник. – М.: ДМК Пресс, 2012. – 640 с.

163. Датчики: справочное пособие / В.М. Шарапов, Е.С. Полищук, Н.Д. Кошевой, Г.Г. Ишанин, И.Г. Минаев, А.С. Совлуков. – Москва: Техносфера, 2012. – 624 с.