

## Особенности изготовления и свойства титан-ванадиевых газопоглотителей

*Н.П. Зубков, П.Н. Зубков, \*\*А.В. Касимцев, \*А.В. Спицын, И.Б. Рассолова, Ю.В. Талызин  
АО «НПП» «Исток» им. Шокина, г.Фрязино.  
\*РНЦ «Курчатовский институт», Москва.  
\*\*ОАО Метсинтез г.Тула.*

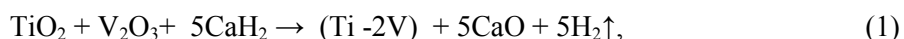
*Разработана технология изготовления нераспыляемых геттеров из порошков сплава титан-ванадий (TiV30%) получаемых гидридно-кальциевым методом. Проведены экспериментальные исследования температуры активации, сорбционной емкости, скорости сорбции и прочности геттеров. Показано, что активация геттеров начинается с 300°C, а полная активация достигается при температуре 420-430°C за 30 минут. Установлены оптимальные соотношения для прочности, пористости и температура спекания геттеров. Измерены сорбционная емкость и скорость сорбции по водороду, азоту и угарному газу, соотношение а/б – фаз в порошке и спеченных геттерах.*

*Features of production and properties of titanium-vanadium getters. N.P.Zubkov, P.N.Zubkov, A.V.Kasimtsev, A.V. Spitsyn, I.B.Rassolova, Yu.V.Talyzin. A technology has been developed for manufacturing non-evaporable getters from titanium-vanadium alloy powders (TiV30%) obtained by a hybrid-calcium method. Experimental studies of the activation temperature, sorption capacity, sorption rate and the strength of the getters have been carried out. It is shown that the activation of getters begins at 300°C and full activation is achieved at temperature of 420-430°C during 30 minutes. The optimal ratios for strength, porosity and sintering temperature of the getters have been established. Sorption capacity and sorption rate in nitrogen and carbon monoxide, the ratio of a/b phases in the powder and sintered getters were measured.*

Нераспыляемые газопоглотители находят широкое применение для поддержания высокого вакуума в приборах на протяжении всего срока эксплуатации без затрат энергии. Газопоглотители на основе порошков титана и сплава цирконий-алюминий («Циаль»), не всегда удовлетворяют разработчиков вследствие высокой температуры активации: 700°C для титановых и 900°C для циалевых [1]. Для снижения температуры активации особый интерес вызывают двойные и тройные сплавы таких металлов как барий, титан, цирконий, ванадий, ниобий, хром, скандий и другие [2]. Этот интерес обусловлен сорбционными характеристиками сплава (ZrAl16%), скорость поглощения азота для которого в 2,5 раза выше, чем для (ZrAl10%) [3]. В связи с этим целесообразно более детально изучить свойства геттеров из порошков сплава (TiV30%), который может активироваться при температуре 500°C [4]. Важно также определить фазовый состав как порошка сплава (TiV30%), полученного по гидридно-кальциевой технологии, так и спеченных геттеров, так как именно бета фаза обеспечивает высокие сорбционные характеристики. Однако, после отжига газопоглотителей соотношение альфа и бета фаз может измениться.

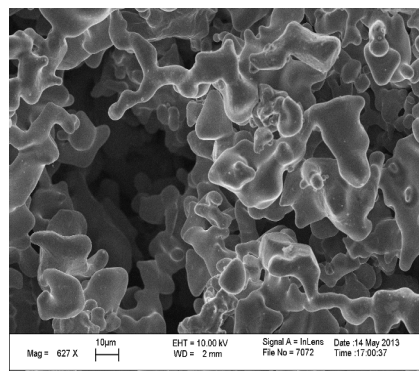
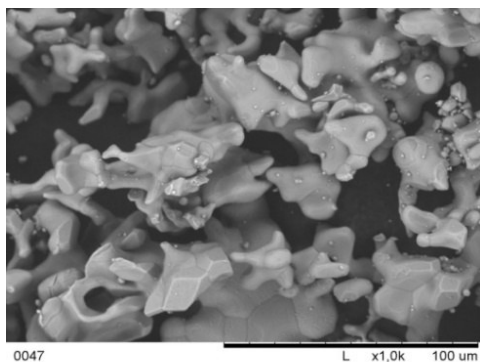
### 1. Получение, гранулометрический и фазовый состав порошков сплава TiV 30%

Порошки сплава (TiV30%), получали гидридно - кальциевым методом. При этом методе удельная поверхность порошков получается больше, чем при вакуумной плавке и последующем дроблении слитков. Последовательность операций при гидридно - кальциевом методе получения порошков заключается в приготовлении шихты, состоящей из смеси гидрида кальция, оксидов металлов титана и ванадия, нагреве шихты и выдержке при температуре порядка 1000÷1200°C. Схему получения порошкового сплава TiV можно представить следующей реакцией [5]:



где (Ti-2V) – представляет собой порошок сплава титан-ванадий. Оксид кальция из продуктов реакции удаляют мокрым выщелачиванием в результате обработки водой и соляной кислотой. Готовый продукт (порошок сплава TiV30%) подвергают сушке и рассеву.

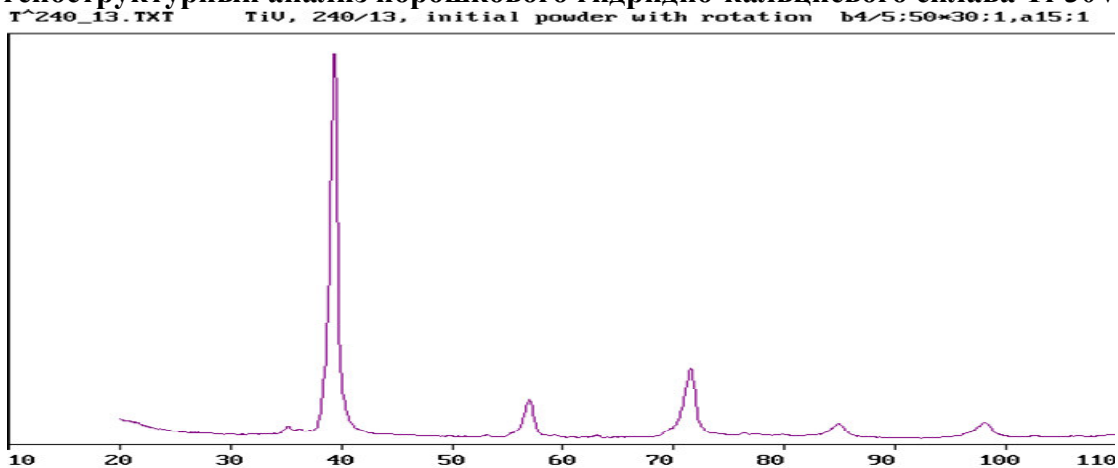
Измерения гранулометрического состава полученного порошка сплава TiV30% проводили на лазерном анализаторе частиц «FritschParticleSizer «analysette 22», а измерения удельной поверхности на приборе NOVA 3000 по методу BET. Результаты измерений показывают, что основной состав порошка состоит до 90% из частиц 20÷100 мкм и до 5% из частиц 6÷12 мкм. Среднеарифметический размер частиц 60-70 мкм. На рис. 1 представлено изображение частиц порошка, полученное на растровом электронном микроскопе JSM 6480, а на рис.2 поверхность спеченного геттера.



*Рис. 1. Частицы порошка сплава TiV30%. Рис. 2. Поверхность спеченного геттера.*

На рис.1 видно, что в порошке присутствует крупная фракция порядка 40-100 мкм и мелкая – 1мкм., частички порошка имеют развитую поверхность. Измеренная удельная поверхность порошка сплава TiV30% составила (2,2 - 2,4) м<sup>2</sup>/Г. Полученные значения удельной поверхности в 2-4 раза больше, чем удельная поверхность порошков, получаемых при дроблении слитков металла механическим способом. Ниже показан фазовый состав порошкового сплава TiV30%.

### **Рентгеноструктурный анализ порошкового гидридно-кальциевого сплава Ti-30V.**



*Рис. Рентгенограмма опытного образца порошкового сплава титан-ванадий.*

Таблица. Состав идентифицированных фаз порошкового сплава титан-ванадий

Фаза	стр.тип	об. %	периоды, нм.
beta-Ti (V) ( bcc, type A2 )	cI2/1	85	a = 0,3230
beta-Ti ( type A2 )	cI2/1	10	a = 0,3292
alpha-Ti ( type A3 )	hP2/1	5	a = 0,2938 c = 0,4662
Ti (C,N) ( type B1 )	cF8/2	следы (менее 1 %)	---

Рентгеноструктурный анализ порошкового гидридно-кальциевого сплава TiV30% подтверждает преобладание бета фазы до 95 % по сравнению альфа фазой (около 5 %).

Требуемые размеры и форма геттеров определяется пресформой. Образцы № 032 представляли собой шайбу диаметром 40 мм и толщиной 4 мм, а образцы № 065-Ø2 X2 мм. Порошок сплава TiV30% засыпался в пресс-форму, затем уплотнялся с помощью пуансона при давлениях 1- 120 кг/см<sup>2</sup>. Спрессованные образцы подвергались отжигу в вакууме на СВЧ установке при температурах 900-1100°C в течение 0,5-8 час.

Открытая пористость готовых газопоглотителей распределяется вблизи 30÷40%. Это хорошо видно на рис 2. Измерения объемной пористости геттеров проводили в соответствии с методикой, изложенной в ОСТ.11.ОД.0359.008-76. Результаты измерения объемной пористости газопоглотителей, усредненные на четырех образцах, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения объемной пористости газопоглотителей.

№ п/п	Образец	Пористость, %	Усилие прессовки, Н/м <sup>2</sup> ·10 <sup>5</sup>	Температура спекания, °С
1	№ 320	55,0	1	990
2	№320	52,8	9,6	990
3	№320	49,1	120	990
4	№065 (<71 мкм)	56,4	1	990
5	№065 (>71 мкм)	73,8	1	990
6	№320	39,7	120	1100

Анализ полученных результатов показывает, что газопоглотители из TiV30% имеют разброс пористости от 55% до 73,8%, если порошок в оснастке уплотняется с нагрузкой  $1 \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$ . Если

порошок уплотняется (прессуется) в оснастке с нагрузкой (9.6 или 120)  $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$  пористость

распределяется в диапазоне (39,7÷49.1)%. При изменении усилия прессования в 100 раз пористость изменяется только на 11% , как следует из 1 и 3 строк таблицы. Объемная пористость газопоглотителя, изготовленного из порошка с размером фракции менее 71 мкм (56,4% -строка 4) меньше, чем пористость газопоглотителя изготовленного из фракции порошка более 71 мкм(73,8% -строка 5). Эти данные показывают, что при оптимальной температуре спекания газопоглотителей объемная пористость в большей степени определяется гранулометрическим составом порошка. Если температуру спекания образцов поднимать больше оптимальной, пористость снижается до 40% и менее, появляются участки с металлическим блеском. Такая пористость снижает эффективность газопоглотителей по сорбции газов в десятки раз. Однако, при температуре спекания ниже оптимальной порошок спекается слабо и по прочности газопоглотители будут непригодны для эксплуатации. Удельная поверхность спеченных геттеров уменьшается с увеличением температуры спекания: для образца в строке 1 таблицы удельная поверхность равна 1.8 м<sup>2</sup>/г, а для образца в строке 6 - 1.1 м<sup>2</sup>/г. Это значит, что при высоких температурах спекания уменьшается доля частиц мелкой фракции. Чем больше удельная поверхность геттера, тем лучше, так как сорбционная емкость пропорциональна удельной поверхности геттера.

Рентгеноструктурный анализ спеченного геттера из порошкового сплава TiV30% практически совпадает с фазовым составом порошка. Это доказывает, что выбранная технология спекания порошкового сплава не изменяет его фазовый состав.

## 2. Механическая прочность геттеров

Механическую прочность газопоглотителей измеряли на изгиб согласно ГОСТ 8747-88. Результаты измерений прочности геттеров представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты измерений прочности геттеров.

№ п/п	Усилие разлома кГс	Площадь, см <sup>2</sup>	Прочность, Н/м <sup>2</sup> · 10 <sup>5</sup>	Образец	Усилие прессов Н/м <sup>2</sup> · 10 <sup>5</sup>	T, °C
1	29,0	0,3	96	№ 320	120	990
2	25,6	0,33	72,7	№ 320	9,6	990
3	16,2	0,3	54,0	№ 320	120	940
4	9,9	0,33	30	№320	1,5	990
5	16,7	0,54	31,0	№065 (<71 мкм)	1	990
6	2,6	0,54	4,8	№ 065 (>71 мкм)	1	990

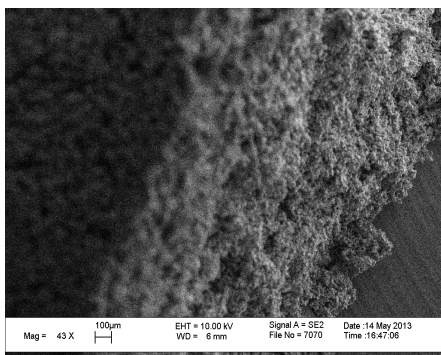


Рис. 3. Поверхность разлома.

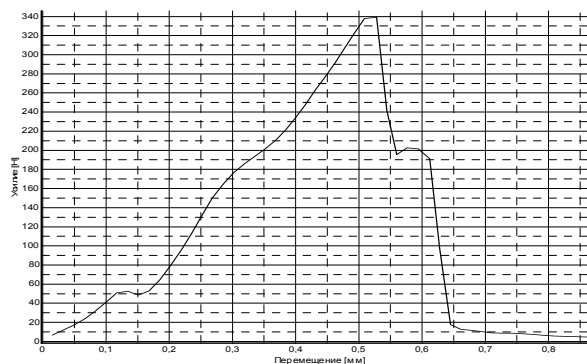


Рис. 4. Диаграмма разрушения образца.

На рис. 3 показано фото поверхности разлома геттера при испытаниях на изгиб. Хорошо видно, что поверхность имеет развитую структуру. На рис. 4 изображена типичная диаграмма разрушения образцов на излом, полученная на разрывной машине И1140М. Такой характер разрушения соответствует хрупким материалам.

Средняя прочность на излом для образцов № 320 строка 1 (таблица 3) равнялась  $96,7 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> при температуре 990°С. При том же усилии прессования  $120 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>, но температуре спекания 940°С прочность снизилась до  $54 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>. Прочность образцов уменьшается до  $30 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> при усилиях прессования  $1,5 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> строка 4. Температура отжига при этом оставалась одна и та же-990°С. Из сравнения прочности образцов геттеров, изготовленных из порошка прошедшего сито с ячейками 70 мкм - строка 5 и оставшегося на сите - строка 6 видно, что прочность образцов из порошка с гранулометрическим составом менее 70мкм существенно выше, чем для фракции более 70мкм.

Таким образом, изменяя гранулометрический состав порошка, усилие прессования и температуру спекания можно получать требуемые пористость, удельную поверхность и прочность геттеров. Например, при массе геттеров 0.2÷7г., при параметрах изготовления образцов согласно строке 2 таблица 2 и вибрациях до 100g запас по прочности геттеров будет более сто крат. Такие значения позволяют оптимизировать конструктивные особенности крепления геттеров в приборах.

### 3. Сорбционные свойства и температуры активации геттеров

Измерение сорбционных свойств газопоглотителя проводилось на установке «АтлаН» в РНЦ «Курчатовский институт». Установка представляет собой прогреваемую вакуумную камеру с безмаслянной системой откачки насосами ТМН-400 и НОРД-400. Предельный вакуум установки  $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт.ст. Температура нагрева образца до 1000°С. Напуск газа в установку

осуществлялся с помощью калиброванного импульсного пьезоклапана. Измерение давления осуществлялось ионизационными вакуумметрами ПМИ-27 (основная камера), ионизационным вакуумметром AIGX, вакуумметром Пираньи APGX и деформационным вакуумметром ASG, показывающим абсолютное давление (калиброванный объем пьезоклапана). Анализ спектров проводили масс-спектрометром MX-7304a.

Эксперименты с напуском газов проводили следующим образом. Калиброванный объем установки откачивался до  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст., затем он наполнялся газом при давлении 150 мм рт.ст. Из калиброванного объема в рабочий объем камеры газ проходил через капилляр, который открывался с помощью пьезоклапана. Время срабатывания пьезоклапана 1 мс. Такая схема позволяет точно регулировать расход газа. Все уплотнения в камере – металлические стандарта ДУ и CF.

Сорбционные свойства и температуру активации геттеров измеряли следующим образом. Образец нагревался в рабочей камере (при давлении  $10^{-7}$  мм.рт.ст.) до  $200^{\circ}\text{C}$  и выдерживался при этой температуре 30 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры за время (1,5÷2) часа. После остывания образца в камеру напускался газ водород до давления  $1,5 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. и следили за изменением давления газа в камере. Если давление не изменялось, значит, газопоглотитель не активировался и поэтому не поглощает газ. Процедуру измерения активации повторяли для других температур  $300^{\circ}\text{C}$ ;  $400^{\circ}\text{C}$ ;  $500^{\circ}\text{C}$ ;  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ . Минимальная температура прогрева газопоглотителя, после которой он начинал поглощать газ с максимальной скоростью (при комнатной температуре) принималась за температуру активации. Примеры изменения давления в камере приведены на рис.5. для водорода, а на рис.6 для угарного газа.

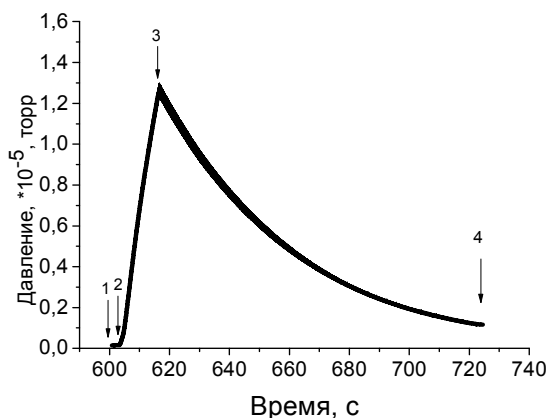


Рис. 5. Кривая откачки активированным геттером. 2-3 –напуск водорода в камеру, 3-4 – откачка водорода геттером.

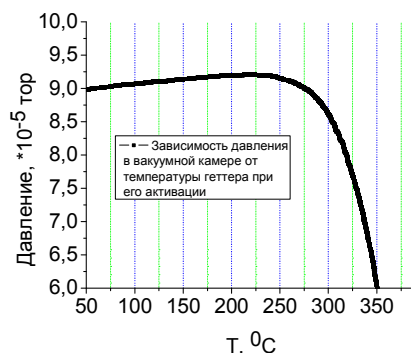
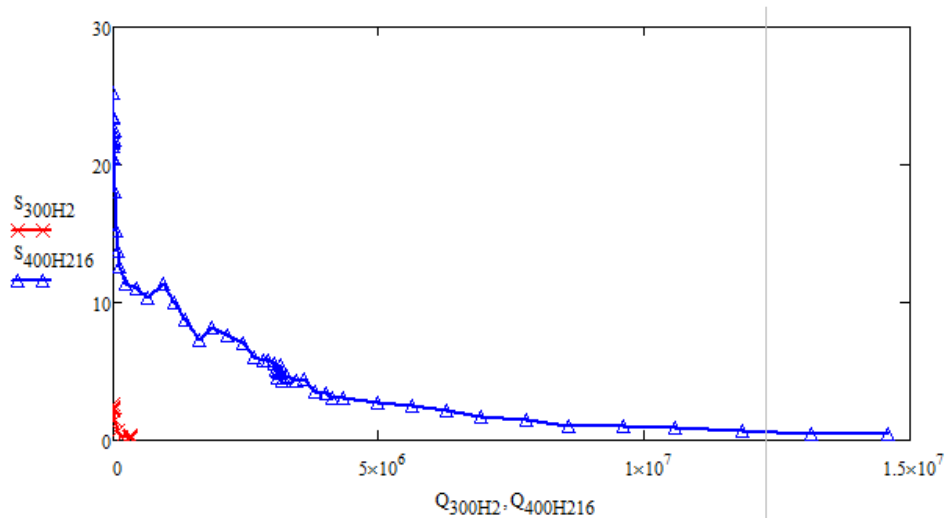


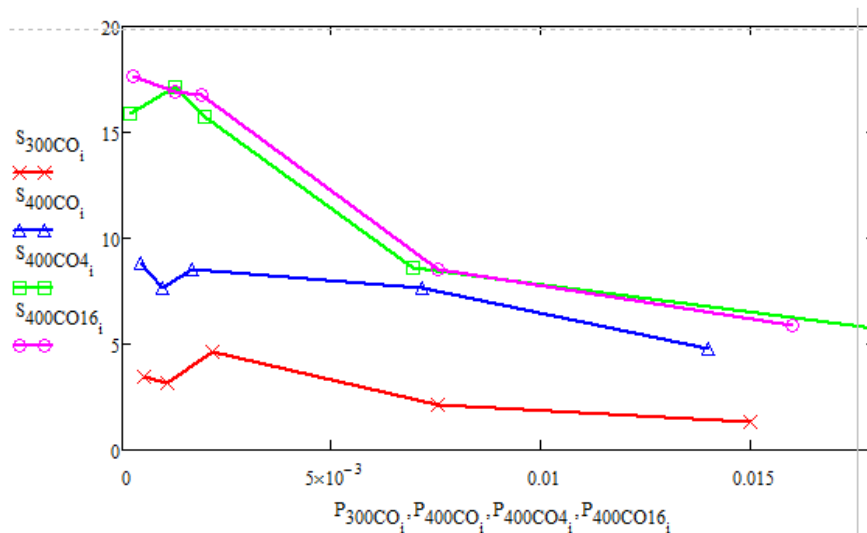
Рис. 6. Зависимость давления  $\text{CO}$  в вакуумной камере (без вакуумной откачки) от температуры геттера. Скорость нагрева геттера –  $1 \text{ K/s}$ .

Образцы для испытаний представляли собой шайбы толщиной (2.5 и 4) мм с внешним диаметром или 5.5 мм или  $\varnothing 40$  мм. Измерения проводили по водороду, угарному газу и азоту. Начало активации образца регистрировалось при  $300^{\circ}\text{C}$ , но окончательная активация наступала при  $T=410^{\circ}\text{C}$  и с последующим увеличением температуры сорбционные характеристики практически не менялись. Скорость сорбции  $\text{H}_2$  для активации при  $300^{\circ}\text{C}$  составила 2,5 л/с, а для активации при  $410^{\circ}\text{C}$  - 21 л/с.

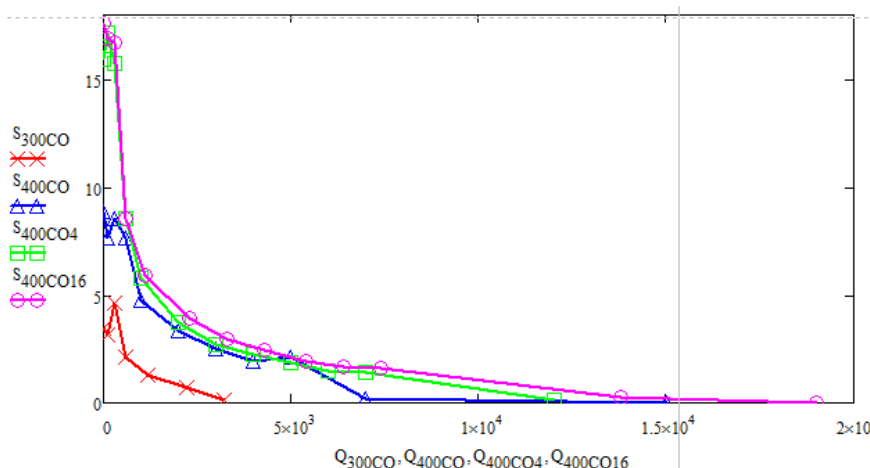
Сорбционная ёмкость по водороду для температур активации  $300^{\circ}\text{C}$  и  $400^{\circ}\text{C}$  отличаются почти на порядок:  $10^6 \text{ Па}\cdot\text{см}^3$  и  $1,62\cdot 10^7 \text{ Па}\cdot\text{см}^3$  (рис.7). Скорость сорбции и сорбционная ёмкость по угарному газу представлены на рис.8 и 9. С увеличением времени активации (при температуре  $410^{\circ}\text{C}$ ) от 0,5 часа до 16 часов начальные скорости сорбции составляют соответственно 8 л/с и 16 л/с, а затем по мере увеличения давления выравниваются до уровня  $\sim 8$  л/с.



*Рис.7. График скорости откачки  $\text{H}_2$  от поглощенной дозы для различных температур активации образца:  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $410^{\circ}$  (16ч).*



*Рис.8. График скорости откачки при различных давлениях, для различных температур активации образца и времени активации:  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $410^{\circ}$  (0,5ч, 4ч, 16ч) по  $\text{CO}$ .*



*Рис.9. График скорости откачки от поглощенной дозы для различных температур активации образца и времени активации: 300<sup>0</sup>С, 410<sup>0</sup>(0,5ч, 4ч, 16ч) по СО.*

При длительности активации 30 мин., 4 час и 16 час (для температуры 410<sup>0</sup>С) сорбционная ёмкость поСО составила  $1,6 \cdot 10^4$  Па·см<sup>3</sup>,  $1,9 \cdot 10^4$  Па·см<sup>3</sup>,  $2 \cdot 10^4$  Па·см<sup>3</sup> соответственно.

В таблице 3 представлены результаты измерения скорости сорбции и сорбционной ёмкости, приведённые к площади поверхности и объёму исследованных образцов.

Таблица 3. Результаты измерения скорости сорбции и сорбционной ёмкости

Температура активации, <sup>0</sup> С	Скорость откачки Н <sub>2</sub> при $7 \times 10^{-4}$ Па, л/с	Удельная скорость откачки Н <sub>2</sub> при $7 \times 10^{-4}$ Па, л/с·см <sup>2</sup>	Удельная сорбционная ёмкость по Н <sub>2</sub> Па·см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> , $10^3$	Скорость (л/с) откачки СО при $7 \times 10^{-4}$ Па (сорбционная ёмкость Па·см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> , $10^5$ )
(Ø2.5) 420	0,65	0,81	65,2	0,2 (27.)
(Ø40) 410	25,2	1,0	47,6	0,85 (23)

Проведены измерения удельной сорбционной ёмкости и скорости сорбции по азоту при комнатной температуре (температура активации образца 410<sup>0</sup>С), которые равны  $1,5$  л·Па/см<sup>3</sup> и  $0,15$ л·Па/с·см<sup>2</sup> соответственно.

Температуры активации для исследованных образцов стабильно располагаются в области (390÷410)<sup>0</sup>С. Таким образом, можно считать, что температура активации не превышает (410+20)<sup>0</sup>С. Время активации при этой температуре составляет 30 мин. Увеличение времени активации до 4х часов приводит к незначительному улучшению сорбционных характеристик. При увеличении времени активации до 16 часов дальнейшего улучшения сорбционных характеристик практически не наблюдается. Скорость сорбции и сорбционная ёмкость исследованных газопоглотителей соответствует известным образцам циаелевых и титановых геттеров [5]. порошка сплава (TiV30%), полученного по гидридно-кальциевой технологии, так и спеченных гетеров, так как именно бета фаза обеспечивает высокие сорбционные характеристики.

Если рабочая температура активированных (при 410<sup>0</sup>С) газопоглотителей поднимается до 200<sup>0</sup>С, то сорбционная ёмкость и скорость сорбции также возрастают, что указывает на возрастание роли диффузионной составляющей сорбции.

**Заключение.** Рентгеноструктурный анализ показал, что порошки сплаваTiV30%, получаемые по гидридно-кальциевой технологии на 95% состоят из бета фазы. Последующая

термообработка (спекание) геттеров при температуре до 1000°C в течении 0.5:4 часа не изменяет фазовый состав сплава. Измерение сорбционной емкости и скорости сорбции геттеров из TiV<sub>30</sub> изготовленных по разработанной технологии и показало, что они имеют сравнимые значения с характеристиками для геттеров, изготовленных из сплава циаля. Прочность газопоглотителей из сплава TiV30%, возрастает с увеличением усилия прессования, температуры спекания для составом порошка менее 71 мкм. Методика измерения прочности образцов на излом целесообразнее методики прочности на разрыв, так как более информативная и не требует склеивания образцов со штатными держателями разрывной машины (грибками), сушки, чистки грибков после испытаний. Температура спекания геттеров должна быть оптимальной (940-1000°C): при больших температурах увеличивается прочность, но снижается удельная внутренняя поверхность и соответственно сорбционная емкость. Температура активации для разработанных геттеров – 420-430°C, а время активации – 30-60 минут. Увеличение времени активации до 16 часов незначительно увеличивает сорбционную емкость, что указывает на стабильность фазового состава получаемых геттеров.

#### Литература

1. Попов В.Ф. Нераспыляемые газопоглотители. М.: Энергия, 1975.
2. Коган Я.Д., Калачев Б.А., Левинский Ю.В. и др. Константы взаимодействия металлов с газами. Спр., М.: Металлургия, 1987. – 280 с.
3. Каменская Е.А., Демина Т.И., Карпухин Е.П. и др. Влияние фазового состава на сорбционную способность сплавов циркония и алюминия. Электронная техника. Серия 1. Электроника СВЧ №11, 1972г., С.88-93.
4. Петров В.С., Быков Д.В., Кокова А.А. Сравнение свойств геттерных сплавов на основе титана. Ж. Вакуумная техника и технология №5, №3, 2005, С.247-249.
5. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединения и композиционных материалов. – М.: МИТХТ, 2012. – 248 с.

## Диагностика отказов вакуумных механизмов

*Е.А. Деулин, В.П. Михайлов*  
Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 5  
e-mail: deulin@bmstu.ru, mikhailov@bmstu.ru

*Целью системы диагностики отказов вакуумных механизмов является оценка состояния механизма и прогнозирование времени отказа. Параметрами, которые могут быть использованы для диагностики, являются: частота колебаний механизма, амплитуда вибрации, колебания остаточного давления.*

*Vacuum Mechanism Failure Diagnosis. E.A. Deulin, V.P. Mikhailov. The aim of the vacuum mechanisms fatigue prediction system is estimation of the mechanism state and its failure moment prediction. The parameters that may be used for diagnosis are: mechanism vibration frequency, vibration amplitude, residual pressure variation.*

Представленный метод диагностики отказов механических элементов вакуумного оборудования [1], основан на частотном анализе потока газовыделения, при использовании которого мы сталкиваемся с трудностью обнаружения потоков газовыделения в рабочей камере из различных элементов механизма и трудностью расшифровки получаемых сигналов. Это объясняется несколькими факторами: 1.Потоки газовыделения из механизмов малы и заметны лишь в СВВ; 2.Происходит уменьшение амплитуды и изменение формы измеряемого потока газовыделения из-за процесса откачки; 3.Характеристики средств измерения и оцифровки