

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА

На правах рукопису

ПАТОКА ВІКТОР ІВАНОВИЧ

УДК 536.45, 538.931, 538.971

ДИСЕРТАЦІЯ

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ВИПАРОВУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ
МЕТАЛІВ ТА ЇХ СПЛАВІВ У НАДВИСОКОМУ ВАКУУМІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В. І. Патока

Науковий керівник: Муленко Сергій Анатолійович,
доктор фізико-математичних наук, старший дослідник, провідний науковий
співробітник відділу електронної структури та електронних властивостей
Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

КИЇВ – 2020

Автор висловлює щирі подяки своєму першому науковому керівнику, за участі якого було поставлено задачу дослідження та віднайдено основні шляхи її розв'язання, світлої пам'яті професору І. Я. Дехтяру.

Анотація. Патока В.І. Дослідження параметрів випаровування тугоплавких металів та їх сплавів у надвисокому вакуумі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (*доктора філософії*) зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, 2020.

Тугоплавкі перехідні метали та їх сплави є основою ключових елементів приладів сучасної енергетики та високострумової вакуумної техніки, які працюють в екстремальних умовах високих температур і вакууму, зокрема катодів термостійких перетворювачів (ТЕПів) теплової енергії на електричну та захисних оболонок термоядерних реакторів. Дослідження процесів сублімації, які визначають термічну стабільність таких матеріалів, дозволяють прогнозувати тривалості експлуатації відповідних виробів та оптимізувати інші їх характеристики. В даній роботі вперше запропоновано спосіб надійного визначення сублімаційних характеристик твердих тіл шляхом цілеспрямованого зменшення кількості слабоконтрольованих умов високотемпературних експериментів, для чого було забезпечено умови надвисокого вакууму та проводилася низка попередніх термічних оброблень зразків. Досліджено вплив на сублімаційні характеристики факторів, які визначаються властивостями зразка (хімічним складом, концентрацією та дифузією домішок, анізотропією кристалічної ґратки, моно- та полікристалічністю) та умовами експерименту (його геометрією, тиском і температурою пари). Вперше визначено достовірні значення тиску пари, швидкості та енергії випаровування ряду перехідних металів (W, Mo, Re, Ir, Os, Pt, Fe), у т.ч. тугоплавких, в діапазоні тисків їх насиченої пари 10^{-3} – 10^{-5} торр та показано, що найбільший вплив на ці характеристики мають домішки втілення, особливо вуглець, позбутися якого принципово неможливо за будь-яких попередніх обробок. Встановлено фізичні механізми впливу домішок втілення на сублімаційні властивості тугоплавких перехідних металів та їх сплавів, які враховують як перехід вуглецю між карбідом і твердим розчином, що мають

різні швидкості випаровування, так і вплив вуглецю на електронну структуру металу, а через неї й на сублімаційні властивості, зокрема на їх анізотропію.

Ключові слова: тугоплавкі перехідні метали, сплави перехідних металів, домішки втілення, дефекти кристалічної будови, електронна структура, швидкість та енергія сублімації, тиск насиченої пари, термoeмісійний перетворювач енергії, захисна оболонка термоядерного реактора, високострумові вакуумні прилади, високі температури.

Abstract. Patoka V.I. Investigation of refractory metals and their alloys evaporation parameters in ultrahigh vacuum. – Qualifying scientific work as the manuscript.

Thesis for a Candidate of Physical and Mathematical Sciences (PhD in Physics and Mathematics) from specialties 01.04.07 – Solid State Physics. – G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2020.

Refractory transition metals and their alloys are known as the basis of key elements of modern energy devices and high-current vacuum technology operating in extreme conditions of high temperatures and vacuum, such as cathodes of thermionic converters (TECs) and protective shell of thermonuclear reactors. Studies of sublimation processes, which determine a thermal stability of these materials, allow to predict the service life of the respective products and to optimize their other characteristics. A method for reliable determination of sublimation characteristics of solids by purposefully reducing the number of poorly controlled high-temperature experiments conditions was proposed in this paper for the first time. Ultra-high vacuum conditions were provided and a number of preprocess heat treatments of samples were performed. The influence of factors that depend on the properties of the sample (chemical composition, concentration and diffusion of impurities, anisotropy of the crystal lattice, mono- and polycrystallinity) and experimental conditions (its geometry, vapor pressure and temperature) on the sublimation characteristics was studied. Reliable values of vapor pressure, rate and energy of evaporation of a number of transition metals (W, Mo, Re, Ir, Os, Pt, Fe), including refractory ones, in the pressure range of their saturated vapor of 10^{-3} – 10^{-5} Torr was determined for the

first time. It is shown that the greatest influence on these characteristics have interstitial impurities, especially carbon atoms, which cannot be removed by any pre-treatments. Physical mechanisms of the influence of impurities introduction on the sublimation properties of refractory transition metals and their alloys are determined. These mechanisms take into account both the carbon transition between carbide and solid solution, which have the different rates of evaporation, and the influence of carbon on the electronic structure of the metal and through it on the sublimation properties, in particular on their anisotropy.

Key words: refractory transition metals, alloys of transition metals, interstitial impurities, defects of crystal structure, electronic structure, speed and energy of sublimation, saturated vapor pressure, thermoionic energy converter, protective shell of thermonuclear reactor, high-current vacuum devices, high temperatures.

Список публікацій за темою дисертації

1. М. И Дехтяр, В. Н Колесник, **В. И Патока**, И. Я. Дехтяр, В. И. Силантьев, Исследование термодинамических характеристик сплавов переходных металлов. // ОНТИ ИМФ АН УССР, Препринт ИМФ 72, Киев. – 1972. – сс. 1-20.
2. М. I. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, **V. I. Patoka**, V. I. Silantev, I. Y. Dekhtyar, Study of Diffusion and Evaporation Parameters of a Pt-Fe Alloy // phys. stat. sol. (a). – 1973. – Vol. 24 (2). – pp. 699-703.
3. И. Я Дехтяр, В. И Силантьев, **В. И Патока**, В. Н. Колесник, Сверхвысоковакуумная установка для изучения процессов испарения. // ОНТИ ИМФ АН УССР, Препринт ИМФ 73.1, Киев. – 1973. – сс. 1-15.
4. I. Ia. Dekhtiar, V. N. Kolesnik, **V. I. Patoka**, V. I. Silantev, Investigation of the evaporation of molybdenum in an ultrahigh vacuum. // Теплофизика высоких температур. – 1974. – Т. 12. – сс. 992-997.
5. И. Я. Дехтяр, В. И. Силантьев, **В. И. Патока**, В. Н. Колесник, Сверхвысоковакуумная установка для изучения процессов испарения. // Приборы для исследования физических свойств материалов. – К.: Наукова думка. – 1974. – сс. 142-145.
6. И. Я. Дехтяр, В. И. Силантьев, Р. Г. Федченко, С. Г. Сахарова, **В. И. Патока**, В. Н. Колесник, Анизотропия свойств кристаллов вольфрама. //

Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225, вып. 4. – сс. 811-814.

7. I. Ya. Dekhtyar, V. M. Kolesnik, **V. I. Patoka**, V. I. Silant'jev, Studies on the sublimation of tungsten single crystal (110) face and the influence of carbon // Допов. Акад. наук Укр. РСР, Сер. А. – 1975. – сс. 1124-1128.

8. I. Ja. Dekhtjar, V. N. Kolesnik, D. E. Ovsienko, **V. I. Patoka**, V. I. Sitant'ev, E. I. Sosnina, Evaporation study of tungsten single crystals of different purity in ultrahigh vacuum. // УФЖ. – 1976. – Т. 21, № 8. – сс. 1263-1271.

9. I. Y. Dekhtyar, V. I. Silantev, S. G. Sakharova, R. G. Fedchenko, **V. I. Patoka**, V. N. Kolesnik, Fermi Surface Anisotropy and Properties of Tungsten Crystals. // phys. stat. sol. (b). – 1976. – Vol. 74. – pp. 471-476.

10. V. Z. Balan, L. I. Meleshko, D. E. Ovsienko, **V. I. Patoka**, E. I. Sosnina, Stability of the Sub-Structure of W Single Crystals During High-Temperature Annealing. // УФЖ. – 1977. – Т. 22, № 6. – сс. 894-901.

11. L. F. Dubikovskij, V. N. Kolesnik, **V. I. Patoka**, V. I. Silant'ev, N. V. Sukhoruchkin, System of temperature stabilization of refractory metals and alloys during heating by electron gun. // Заводская лаборатория. – 1981. – Т. 47 (3). – pp. 44-45.

12. И. Я. Дехтяр, В. Н. Колесник, Д. Е. Овсиенко, **В. И. Патока**, В. И. Силантьев, Е. И. Соснина, Анизотропия сублимационных свойств эквивалентных кристаллографических граней монокристаллов вольфрама, содержащих углерод // УФЖ. – 1981. – Т. 26, № 8. – сс. 1328-1334.

13. I. Ya. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, **V. I. Patoka**, D. E. Ovsienko, V. I. Silant'ev, E. I. Sosnina, Sublimation properties in carbon containing tungsten-rhenium single crystals // Metallofizika. – 1984. – Vol. 6, No. 1. – pp. 59-63.

14. И. Я. Дехтяр, С. Ю. Митягин, **В. И. Патока**, Исследование объема и поверхности, насыщенной углеродом, кристалла Мо (100) методом электрон-позитронной аннигиляции. // УФЖ. – 1984. – Т. 29, № 2. – сс. 227-230.

15. Л. Ф. Дубиковский, В. П. Берчун, Г. М. Кожушко, **В. И. Патока**, Н. А. Шевченко, В. В. Меркушкин, В. И. Силантьев, Н. В. Сухоручкин, Способ герметизации керамических разрядных трубок. // А.с. 1359818, № 3992533, 16.10.1985

16. И. Я. Дехтяр, **В. И. Патока**, В. И. Силантьев, Е. И. Соснина, Р. Г. Федченко, Анизотропия электронной структуры в эквивалентных кристаллографических направлениях монокристаллов W–C. // УФЖ. – 1985. – Т. 30, № 6. – сс. 940-946.
17. Л. Ф. Дубиковский, **В. И. Патока**, В. И. Силантьев, Н. В. Сухоручкин, Н. А. Шевченко, Испаритель с электронным нагревом. // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 2. – сс. 210-213.
18. И. Я. Дехтяр, В. Н. Колесник, **В. И. Патока**, В. И. Силантьев, В. М. Ажажа, Г. П. Ковтун, В. А. Еленский, Сублимационные свойства монокристаллов рения различной чистоты. // Вопросы атомной науки и техники, Серия: Общая и ядерная физика. – 1988. – вып. 1(2). – сс. 97-100.
19. И. Я. Дехтяр, М. В. Мельников, **В. И. Патока**, М. Я. Шевченко, В. И. Силантьев, Б. П. Вараксін, О. С. Тітков, Спосіб обробки електродів термоємисійного перетворювача. // Номер патенту 5428 Україна, МКІ Н 01 J 45/00; А.с. 1292656 СССР. Номер заявки 3857567, 1992.
20. В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, **В. И. Патока**, Н. В. Сухоручкин, Способ определения изменения работы выхода электронов. // Номер патента А.с.1828324 СССР, Номер заявки 4898497, 13.10.1992.
21. A. I. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, **V. I. Patoka**, N. A. Shevchenko, Anomalous-high content of strongly-fixed water in the plastically-bent tungsten single crystal. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2001. – Vol.23, No.3.–pp.335-344.
22. М. М. Nishchenko, М. А. Shevchenko, **V. I. Patoka**, V. M. Kolesnyk, Influence of low-energy electrons on a work function of a modified surface of single-crystalline silicon. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2003. – Vol. 25, No. 4. – pp. 501-517.
23. М. М. Nishchenko, I. Y. Galstyan, O. Yu. Gerasimov, **V. I. Patoka**, Influence of a laser irradiation on microhardness of Mo (100) monocrystals of molybdenum. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2006. – Vol. 28. – pp. 355-360.
24. М. О. Vasylyev, E. G. Len, V. M. Kolesnik, I. M. Makeeva, **V. I. Patoka**, S. V. Smolnik, Plasmon Spectroscopy of W (100) Single Crystal Surface. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2020. – Vol. 42, № 4. – pp. 471-485.

Зміст

Вступ	8
Розділ 1 Сучасний стан досліджень сублімації перехідних металів та їх сплавів	14
1.1 Домішки втілення в тугоплавких металах за високих температур	21
1.2 Вплив середовища на параметри сублімації перехідних металів	29
1.3 Методи вимірювання тиску пари тугоплавких металів і сплавів	32
1.4 Сублімація монокристалів	36
Висновки за розділом	38
Розділ 2 Об'єкти та методи дослідження	42
2.1 Обґрунтування вибору методу і умов експерименту	43
2.2 Надвисоковакуумна експериментальна установка	45
2.3 Вимірювальна камера	48
2.4 Нагрівання зразків, стабілізація температури та її вимірювання	50
2.5 Схема експерименту і розрахункові формули	53
2.6 Апробація методики і визначення геометричного коефіцієнта	55
Висновки за розділом	57
Розділ 3 Вплив домішок втілення на сублімаційні властивості молібдену, ренію, іридію та осмію	59
3.1 Випаровування моно- та полікристалічного молібдену	59
3.2 Сублімаційні властивості монокристалів ренію	65
3.3 Параметри випаровування полікристалічного іридію	70
3.4 Параметри випаровування полікристалів осмію	72
Висновки за розділом	74
Розділ 4 Вплив вуглецю на сублімаційні та інші властивості монокристалів вольфраму	76
4.1 Вихідні матеріали та зразки	77
4.2 Параметри випаровування монокристалів вольфраму різної чистоти	80
4.3 Вплив вуглецю на сублімацію монокристалів вольфраму	88
4.3.1 Вплив мікродомішок вуглецю на сублімацію з граней (100), (110), (111) монокристалів вольфраму	89

4.3.2 Анізотропія параметрів сублімації еквівалентних граней монокристалів вольфраму.....	101
4.4 Анізотропія атомної будови та електронних властивостей монокристалів вольфраму.....	116
4.4.1 Позитронна анігіляція в монокристалах вольфраму.....	118
4.4.2 Параметри ристалічної структури вольфраму.....	122
4.5 Вплив легування ренієм на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму.....	125
Висновки за розділом.....	133
Розділ 5 Метод одночасного визначення констант випаровування і рухливості.....	135
5.1 Теорія методу.....	136
5.2 Експериментальна перевірка методу.....	138
5.3 Визначення характеристик випаровування і рухливості для сплаву Pt–Fe.....	140
Висновки за розділом.....	146
Основні результати та висновки.....	148
Перелік посилань.....	152
Перелік умовних позначень.....	166

Вступ

Актуальність теми. Останнім часом стрімко відновлюється інтерес до прямих перетворювачів енергії, у т.ч. термоемісійних (ТЕПів). Традиційні ТЕПи працюють за екстремально високих температур та вакууму, а їх катоди виготовляють з тугоплавких перехідних металів та їх сплавів. За схожих умов працюють й внутрішні оболонки термоядерних реакторів та високоструміві вакуумні прилади, в яких також використовуються вищеназвані матеріали. Однак і тугоплавкі матеріали за робочих температур близько 2000°C починають інтенсивно випаровуватися та змінювати свої механічні, хімічні, теплові, емісійні та адсорбційні (особливо по цезію) властивості. На ці процеси впливають пришвидчена дифузія домішок та інші дефекти кристалічної будови, як і сама ця будова, зміни фазового і хімічного складів та морфології поверхні, тиск і температура залишкової атмосфери (включно з парами сублімованої речовини). Тому **актуальними** є дослідження впливу хімічного складу, кристалічної будови, її анізотропії та дефектності, розподілу і кількості домішок на сублімаційні, адсорбційні та емісійні властивості тугоплавких перехідних металів та їх сплавів в залежності від параметрів попередньої високотемпературної обробки. Дана робота присвячена переважно дослідженню закономірностей випаровування речовини матриці та легуючих домішок.

Незважаючи на велику кількість робіт з вимірювання тиску пари і теплоти випаровування хімічних елементів, результати для тугоплавких перехідних металів до виконання даної роботи були ненадійними, а для ряду металів взагалі були відсутні. Крім того, знання температур та теплот сублімації нічого не може сказати про механізми самого цього процесу, для розуміння яких необхідно досліджувати його кінетику. Причиною ненадійності попередніх даних була складність процесів сублімації твердих тіл (варто зазначити, що й досі не побудовано єдиної теорії термічної стабільності твердого тіла), що перешкоджало розумінню важливості надвисокого вакууму та попередніх термічних обробок зразків для таких експериментів. В даній роботі вперше було забезпечено необхідні умови експерименту та надійність і комплексність результатів по сублімації тугоплавких перехідних металів та їх сплавів,

одержаних при цілеспрямованому виключенні впливів максимальної кількості факторів, одночасна дія котрих унеможлиблювала достовірне визначення відповідних характеристик в більш ранніх роботах інших авторів, та в залежності від факторів, впливу яких позбутися неможливо.

Отже, дана дисертаційна робота є важливою з кількох точок зору: по-перше, з **методичної** точки зору, оскільки пропонує спосіб подолання проблеми багатьох слабоконтрольованих умов високотемпературних експериментів, у т. ч. по визначенню сублімаційних характеристик, шляхом забезпечення надвисокого вакууму та низки попередніх термічних обробок зразків; по-друге, з точки зору **фундаментальної** фізики твердого тіла, оскільки розкриває фізичні механізми впливу характеристик зразка (хімічного складу, концентрації та параметрів дифузії домішок, анізотропії кристалічної ґратки, моно- та полікристалічності) та умов експерименту (його геометрії, тиску і температури) на сублімаційні властивості тугоплавких перехідних металів та їх сплавів; по-третє, з **прикладної** точки зору, оскільки вперше надійно встановлює кількісні характеристики випаровування досліджуваних тугоплавких металів та їх сплавів, що уможливлює прогнозування тривалості їх експлуатації в екстремальних умовах високих температур і вакууму в приладах сучасної енергетики та високострумової вакуумної техніки, зокрема в якості катодів ТЕПів та захисних оболонок термоядерних реакторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами

Робота виконувалась в Інституті металофізики ім. Г. В. Кудюмова НАН України в рамках наступних науково-дослідних робіт за темами: «Разработка способа термоэмиссионного преобразования тепловой энергии в электрическую» в рамках проблеми «Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую» (комплексний проект), 1981–1990 р.; «Будова, функціональні властивості нерівноважних систем на основі перехідних металів» (номер держреєстрації 0107U002370), 2007–2011 р.; «Розробка наноструктурних матеріалів з високими емісійними характеристиками для перетворювачів сонячної енергії в електричну» (проект УНТЦ № 4133, номер держреєстрації 0107U003265), 2007–2009 р.; «Електронні властивості матеріалів з вуглецевими наноструктурами і

металевими кластерами» (номер держреєстрації 0105U006436), 2008–2013 р., «Металеві та металовмісні плівки, поверхневі утворення та покриття в наноструктурному стані: структура та властивості» (номер держреєстрації 0110U006448), 2010–2014 р.; «Емісійні властивості металевих катодів з вуглецевими наноструктурами на поверхні для перетворювачів енергії» (прикладна комплексна тема), 2016–2018 р.; «Квантова природа механізмів утворення та діагностика властивостей наномасштабних структур і пристроїв на їх основі», (номер держреєстрації 0118U007087), 2018–2019 р.; «Електронна будова метал-вуглецевих наноструктур і оптимізація їх електронних властивостей для використання в перетворювачах сонячної енергії» (номер держреєстрації 0118U000416), 2018–2022 р.

Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу домішок втілення (N, H, O та C), хімічного складу, кристалічної структури, її анізотропії та дефектів на характеристики випаровування ряду тугоплавких перехідних металів та їх сплавів, що використовуються при створенні високотемпературних вузлів для приладів сучасної енергетики та високострумової вакуумної техніки.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні наукові завдання:

- розробити методи та створити оригінальне устаткування для контролю залишкових газів за умов надвисокого вакууму (до 10^{-11} торр) та дослідити вплив високих температур (до 3200°C) і домішок втілення на швидкості випаровування перехідних металів та їх сплавів;
- дослідити процеси дифузії домішок втілення та заміщення під час високотемпературних термічних обробок та вплив останніх на сублімаційні властивості перехідних металів;
- дослідити залежності сублімаційних властивостей тугоплавких металів від хімічного складу, кристалічної будови, її анізотропії та ступеня дефектності.

Об'єкт дослідження: матеріали для високотемпературних приладів сучасної енергетики та високострумової вакуумної техніки, у т. ч. для термоемісійних перетворювачів енергії.

Предмет дослідження: сублімаційні властивості тугоплавких перехідних

металів та їх сплавів за високих температур та вакууму.

Методи дослідження: диференційний метод Ленгмюра (випаровування з відкритої поверхні); мікрогравіметрична методика; мас-спектрометрична методика; рентгеноструктурний метод; метод позитронної спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів, що виносяться на захист

1. Вперше запропоновано методику одержання надійних експериментальних даних щодо параметрів сублімації тугоплавких перехідних металів та їх сплавів, виготовлено відповідне високотемпературне вакуумне обладнання та визначено експериментальні умови, необхідні для отримання таких даних. За даною методикою отримано достовірні дані щодо параметрів сублімації перехідних, у т.ч. тугоплавких, металів W, Mo, Re, Ir, Os, Pt, Fe та їх сплавів, для деяких з них вперше.
2. Встановлено, що найбільш суттєвий вплив на параметри сублімації моно- та полікристалічних перехідних металів спричиняють домішки втілення (N, H, O та особливо C), які навіть за малих концентрацій (10^{-2} – 10^{-3} мас.%) можуть на десятки відсотків змінювати значення енергії сублімації, а значення швидкості випаровування — на порядок величини. Для досліджених кристалів тугоплавких металів, що містять домішки, величину міжатомного зв'язку більш точно характеризує не теплота, а чутлива до механізмів випаровування швидкість сублімації.
3. Показано, що основний вплив на сублімаційні властивості досліджених в роботі кристалів тугоплавких металів чинять домішки вуглецю. Встановлено, що через суттєву забрудненість полікристалічного молібдену, для нього спостерігаються значно вищі швидкості випаровування, ніж для монокристалічних зразків. У той же час, суттєвої різниці в величинах теплоти сублімації не спостерігається. Виявлено наявність кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей основних граней монокристалів ренію, яка зростає з підвищенням температури та збільшенням концентрації домішок. Показано, що швидкість випаровування іридію після зневуглицювання зростає приблизно в 2 рази, при цьому величина теплоти випаровування залишилася такою ж, як і для вихідного стану. Аналогічні результати одержано для осмію.

4. Вперше виявлено значну анізотропію електронної конфігурації домішкових атомів вуглецю в ОЦК-ґратці W, яка обумовлює анізотропію поверхні Фермі в напрямках, що є еквівалентними у неспотвореному кристалі. Анізотропія електронних властивостей, кристалічної будови та анізотропність кристалів відносно вісі росту обумовлюють встановлені в роботі ефекти анізотропії сублімаційних та адсорбційних властивостей кристалів. Усі спостережувані в роботі ефекти анізотропії зростають зі збільшенням вмісту С.
5. Встановлено конкурентний вплив домішок Re (0,1–4,2 ат.%) і С ($1,5 \cdot 10^{-1}$ – $4,6 \cdot 10^{-2}$ ат.%) на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму. Зростання концентрації ренію призводить до збільшення швидкості випаровування матеріалу, а зростання кількості розчиненого вуглецю — до її зменшення.
6. Встановлено, що різна структура монокристалу W–4,2% Re в напрямках вздовж (волокниста структура) і впоперек (комірчаста структура) осі росту призводить до різного розподілу домішки С по об'єму різним чином орієнтованих кристалів, та до анізотропії параметрів сублімації для еквівалентних граней {001} таких зразків.
7. Запропоновано оригінальну методику одночасного визначення дифузійної рухливості і швидкостей випаровування легуючих елементів сплавів без використання радіоізотопів. Експериментально підтверджено відмінність від гаусового розподілу концентрації домішки після дифузійного відпалу шару заліза на платиновій основі, яка обумовлена випаровуванням менш зв'язаного компонента сплаву Pt–Fe та раніше не враховувалася.

Практична значущість результатів роботи. Вперше надійно визначено кількісні характеристики та встановлено основні закономірності сублімації ряду тугоплавких перехідних металів та їх сплавів, а також запропоновано режими попереднього оброблення відповідних зразків, що уможливорює прогнозування та подовження терміну експлуатації приладів сучасної енергетики та високострумової вакуумної техніки в умовах високих температур. У разі використання досліджуваних матеріалів в якості катодів ТЕПів відкривається можливість утилізації теплової енергії високотемпературних стадій згоряння палива, що сприяє підвищенню ефективності генерації та забезпеченню

можливості когенерації енергії, зменшенню потреби у викопних видах палива та рівня теплового забруднення навколишнього середовища. При застосуванні тугоплавких матеріалів для створення внутрішніх оболонок термоядерних реакторів одержана інформація щодо їх теплової стійкості також сприяє підвищенню надійності реакторів та зменшенню ризиків радіаційного забруднення.

Особистий внесок здобувача. Дослідження, результати та висновки, що представлені в дисертації та виносяться на захист, виконані та сформульовані особисто автором. До них належать аналіз літератури, вирішення поставлених задач зі створення методики та устаткування для надвисоковакуумних та високотемпературних досліджень, проведення відповідних експериментів та обробка їх результатів, участь в інтерпретації одержаних результатів, написанні, оформленні та підготовці до друку статей і тез доповідей, в яких висвітлено основні результати дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на багатьох наукових конференціях, серед яких: Всесоюзная конференция «Поверхность–89», Черноголовка, 4-6 июля, 1989; XIX Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике, Ленинград, 29-31 января, 1991; 2-я отраслевая конференция «Ядерная энергетика в космосе. Физика термоэмиссионных преобразователей энергии», Сухуми, 28 октября-2 ноября, 1991; 5th International Conference on Electron Spectroscopy. Kiev, 25 July-1 August, 1993; Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe. Hamburg, Germany, 8-13 September, 1996; Международная конференция «Эмиссионная электроника. Новые методы и технологии», Ташкент, Узбекистан, 4-6 ноября, 1997; Конференція Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, Київ, 25-27 травня, 2016; Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики. ФМІЕ–2019», Київ, 13-15 травня, 2020.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, оглядового розділу, чотирьох оригінальних розділів і загальних висновків. Робота викладена на 166 сторінках і містить 26 таблиць, 39 рисунків, а також перелік посилань, що налічує 161 наукову роботу.

Розділ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ СУБЛІМАЦІЇ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ СПЛАВІВ

У світі постійно зростає інтерес до альтернативних джерел енергії, особливо до прямого перетворення теплової та променистої енергії на електричну. В останні десятиліття, через загострення екологічних проблем, постало питання зменшення забруднення навколишнього середовища шляхом переходу на чисті й відновлювані джерела енергії та підвищення рівня енергоефективності усіх вже використовуваних технологій перетворення енергії. Найпомітніших успіхів було досягнуто в напрямі фото- і термоелектричного перетворення енергії [1-7], чому свідченням є зменшення вартості сонячної енергії до рівня, коли стає доцільним її промислове виробництво термоелектричними і фотовольтаїчними приладами. Однак, як відносно прості й компактні прилади, засновані на прямому перетворенні енергії завдяки внутрішній фото- або термоемісії, так і складні й громіздкі прилади, що базуються на додаткових перетвореннях енергії (наприклад, теплові машини), не можуть безпосередньо використати високотемпературну енергію, наприклад, на початкових стадіях згоряння викопного палива або ядерного розпаду чи термоядерного синтезу, що призводить до значних втрат, зниження ефективності та збільшення кількості використовуваного палива та супутніх екологічних проблем.

З завданням утилізації високотемпературної теплової енергії можуть впоратися прямі перетворювачі теплової енергії на основі зовнішньої термоемісії електронів, так звані термоемісійні перетворювачі (ТЕП). Відповідні пристрої часто в якості катодів використовують тугоплавкі перехідні метали, відділені вакуумною щільною від відносно холодного аноду. Еволюція таких систем мала суттєвий часовий проміжок накопичення нових знань та стимулів для її інтенсифікації, оскільки робота матеріалів в екстремальних умовах вакууму, високих температур та можливого інтенсивного радіаційного опромінення вимагала занадто складних, як на 60–80 рр. минулого століття, технічних рішень, а їх інтенсивний пошук [8-11] з початку 90-х років стримувався суттєвим послабленням інтересу до освоєння космічного простору

поза найближчими навколоземними орбітами та закінченням гострої фази гонки озброєнь, а після доповіді Національної дослідницької ради (США) [12] з негативним прогнозом щодо перспектив даної технології, більшість таких досліджень було взагалі припинено. Туманними були й перспективи інших застосувань тугоплавких перехідних металів та їх сплавів в енергетиці, наприклад, в якості контактуючого з плазмою шару в установках термоядерного синтезу. Лише за вакуумними термоемісійними пристроями на основі тугоплавких металів незмінно зберігалася і зберігається першість при створенні високострумових та високонадійних приладів [11, 13].

З 2012 року, коли розпочалися спроби залучити приватний капітал до освоєння космосу та намітилися позитивні зрушення у технологіях термоядерного синтезу, почалося поступове відродження інтересу й до використання тугоплавких перехідних металів у високотемпературній енергетиці, зокрема почала відроджуватися тематика ТЕПів. На той час також було досягнуто значного прогресу у нанотехнологіях, що відкрило перспективу створення нових підходів до вирішення складних задач функціонування матеріалів в екстремальних умовах та підвищення їх ефективності, зокрема шляхом створення гібридів термоемісійних та термо- і фотоелектричних пристроїв [14-18]. У супереч прогнозам 2001 року, в останній час відкрито нові підходи до побудови ТЕПів, винайдено нові матеріали та експлуатаційні стратегії [19-22], які підтверджують значний потенціал ТЕПів у досягненні високої ефективності перетворення, яка передбачається теорією: ефективність (ККД) негібридного ТЕПа у високо- і середнетемпературному режимах в ідеалі може досягати 63,8% і 45% відповідно [23]. Також здавна відомо, що термоемісійний перетворювач енергії може забезпечувати більш високі густини струму і потужності, в порівнянні з термо- і фотоелектричними перетворювачами [11, 24, 25].

Варто відзначити й значний інтерес до середньо- (до 1000°C) і низькотемпературних (до 600°C) джерел енергії, які можуть забезпечувати, наприклад, сонячні концентратори, та до відповідних технологій прямого термоемісійного перетворення такої енергії на електричну. Сьогодні кількість

науковців, задіяних у цих дослідженнях, швидко зростає, що призводить до зростання й кількості публікацій на цю тему [26-31]. Хоча багато публікацій носять переважно теоретичний характер, але є й приклади практичної реалізації таких систем [32, 33]. У відносно низькотемпературних перетворювачах, якщо і використовують тугоплавкі метали, то з поверхнями, суттєво модифікованими нанотехнологічними покриттями, які зменшують роботу виходу електронів.

Прикладом зацікавленості розвинутих економік у використанні високотемпературних джерел енергії може бути розпочата у 2017 р. програма Amadeus з дослідження нових матеріалів. Вона фінансувалася Європейським Союзом з метою створення пристроїв для зберігання та перетворення високотемпературної енергії (1000–2000°C) [34]. Накопичення і перетворення високотемпературного тепла є актуальним завданням, яке вимагає використання в різних, у т.ч. гібридних, термoeмісійних і фотоелектричних прямих перетворювачах енергії не тільки сучасних наноструктурних матеріалів, а й традиційних тугоплавких металів, що робить дослідження теплових та електронних властивостей останніх вкрай актуальною задачею. Після закінчення у 2019 р. цього проекту було розпочато нову ініціативу ЄС (NATHALIE, <https://cordis.europa.eu/project/id/945858/es>) по впровадженню наукових розробок програми Amadeus в реальні технології в сферах енергетики та інфраструктурного розвитку.

Також останнім часом знову актуалізувалася задача пошуку матеріалу з мінімальною швидкістю випаровування у вакуумі та на вологому повітрі при високих температурах, характерних для контакту матеріалу оболонки термоядерного реактору з плазмою. Одними з основних претендентів на цю роль виявилися тугоплавкі метали, зокрема вольфрам та його сплави [35, 36]. При цьому значною проблемою є десорбція та випаровування забруднюючих плазму домішок з гарячих стінок камери, а також швидкості сублімації та окиснення матеріалу стінок при їх контакті з плазмою у вакуумі та за можливих аварій — на повітрі.

Основними проблемами, що й досі стримують широке практичне застосування високотемпературних ТЕПів є складність процесів, які протікають

за високих температур в об'ємі та на поверхні, зокрема, тугоплавких перехідних металів та їх сплавів. На це накладається складність експериментального дослідження цих процесів та суттєва залежність останніх від зовнішніх умов та вихідних характеристик самих досліджуваних зразків. Так, у вакуумі за високих температур спостерігається інтенсивна випаровуваність навіть тугоплавких металів, швидкість якої залежить від ступеня моно-/полікристалічності зразків, їх хімічного складу, наявності легколетких домішок та домішок, яких не можна остаточно позбутися, швидкості дифузії критичних домішок, інших дефектів кристалічної структури, включно з макродеформацією, морфології, однорідності та кристалографічної орієнтації поверхні та наявності на ній адсорбатів, тиску та складу атмосфери залишкових газів та пари, параметрів хімічних реакцій та фазових перетворень, що йдуть в об'ємі та на поверхні, температури та часу попереднього відпалу, умов інших термо-механічних, хімічних та радіаційних обробок. Усі вищезазначені чинники впливають як на емісійні характеристики матеріалів, так і на стабільність і тривалість їх роботи в екстремальних умовах [24, 37-40].

Отже, визначення надійних сублімаційних характеристик тугоплавких металів та їх сплавів, а також розуміння закономірностей зміни цих властивостей в залежності від різних внутрішніх та зовнішніх чинників сприяють підвищенню надійності, довговічності та стабільності роботи гарячих елементів ТЕПів, корпусів термоядерних реакторів, високострумівих вакуумних приладів та ін.

Тугоплавкі метали та їх сплави, як і неметалічні тугоплавкі матеріали, такі як вуглець, мають довгу історію дослідження їх термодинамічних та кінетичних властивостей. Однак, як відзначається в роботах, які виконувалися для укладання баз даних з термодинамічних властивостей простих хімічних сполук, наприклад, металів Hf [41], Mo, Nb [42], Ta [43], Ti, V [44] та W [45], дані більшості досліджень зазначених властивостей (у т.ч. енергії сублімації) до початку 70-х років ХХ століття є занадто ненадійними й згадуються лише через їх науково-історичну цінність. Причина такої ненадійності полягає у вищеописаній складності процесів. В рамках виконання даної дисертаційної

роботи [46-68] вперше була доведена можливість виключення більшості неконтрольованих факторів шляхом проведення спеціальних попередніх високотемпературних термічних обробок та самих досліджень сублімації матеріалів у надвисокому вакуумі, що дозволило одержати надійні дані з кінетики та термодинаміки випаровування ряду перехідних металів, у т.ч. тугоплавких. Для деяких тугоплавких металів такі дослідження взагалі були виконані вперше. Варто зауважити, що знання лише табличних значень температури та ентальпії сублімації не дає уявлення про швидкість даного процесу, яка є головною характеристикою, що впливає на ресурс виробів, які працюють за високих температур та низьких тисків. Наскільки нам відомо з аналізу літературних джерел, надійні кількісні дослідження кінетики сублімації тугоплавких металів досі виконувалися лише в ході виконання даної дисертаційної роботи.

Роль високого вакууму для даних досліджень є ключовою. Так, без забезпечення необхідного вакууму, наприклад, на повітрі, на поверхні вольфраму при нагріванні почитають активно рости дендритні кристали його оксиду [69]. Звісно, такі процеси здатні суттєво порушити картину як термодинаміки, так і кінетики фазових перетворень у цій системі. Проте, навіть зростання таких кристалів контролюється саме процесами сублімації з поверхні вольфраму та тиском його пари у тонкому приповерхневому шарі. Також зазначимо, що одержані в рамках представлених у дисертації досліджень значення вакууму (10^{-12} торр) досі лише у кілька разів поступаються рекордним показникам [11].

Складні процеси, як ті, що визначають термічну стабільність твердої речовини, призводять до значних труднощів в інтерпретації одержуваних експериментальних даних, оскільки в кожному конкретному експерименті (навіть для однотипних зразків та умов експерименту) можна одержувати суттєво відмінні результати. Як вже зазначалося, причина цього полягає у важко передбачуваному домінуванні тих чи інших механізмів втрати термічної стабільності, конкретний внесок котрих залежить не лише від зовнішніх умов, а й від внутрішнього стану зразка (однакових зразків не існує). На процеси, що

визначають термічну стабільність твердого тіла, впливають тип та склад хімічних елементів (валентності, електронегативності, розміри атомів та типи можливих хімічних зв'язків), фазовий склад та його еволюція (фазові перетворення), типи кристалічної ґратки, типи і кількості різного роду дефектів, включно з домішками, просторовий розподіл дефектів та неоднорідностей, текстура поверхні, енергетичні баланси між ендо- і екзотермічними процесами фізичної та хімічної адсорбції/десорбції та хімічними реакціями між реагентами, які входять до складу твердого тіла та/або оточуючої атмосфери, ефекти плавлення, випаровування та осадження, дифузія в об'ємі та на поверхні, різні енергії (температури) активації усіх цих процесів, деформації, тиск та склад оточуючої атмосфери, температури зразка і оточуючого середовища, їх теплоємності та теплопровідності та ін.). При цьому незначні зміни одного з зовнішніх та взаємопов'язаних внутрішніх параметрів можуть призводити до суттєвої зміни внесків вищезгаданих механізмів. Багато з перелічених чинників окремо та у різних обмежених комбінаціях було враховано у теоретичних моделях, які описують фізико-хімічну поведінку поверхні твердого тіла. Однак теоретичний опис та пояснення окремих експериментів, як і уся сукупність таких спостережень та їх інтерпретацій, жодним чином не дозволяє зрозуміти загальні закономірності втрати твердим тілом його термічної стабільності. Звісно, ідея побудови безлічі часткових теорій для пояснення кожного окремого експерименту та відмінностей між ними робить безперспективною саму таку постановку питання, а тому і досі подібні експерименти переважно залишаються без узагальнюючого теоретичного пояснення. На початку нового тисячоліття це призвело до констатації певної кризової ситуації в даній сфері досліджень [39], яка не лише зберіглася по нині, а й поширилася на інші напрями досліджень, а саме на термічний аналіз [40]. Ця потужна і широко сьогодні використовувана методика, як зазначають автори [40], констатує лише факт, наприклад, втрати твердим тілом термічної стабільності, та встановлює відповідну температуру, але жодним чином не сприяє розумінню внутрішніх механізмів цієї втрати. В якості виходу зі стану стагнації було запропоновано повернутися, але на

строгому кількісному рівні, до досліджень кінетики таких процесів за умови контролю не лише тиску, а й складу залишкової атмосфери та відмовитися від спрощених підходів, які базуються на уявленнях лише про термоактивовані хімічні реакції (описувані рівнянням Арреніуса), що характерні для газових середовищ, але часто незадовільно описують гетерогенні реакції на поверхні твердих тіл. Така постановка питання є важливою для розуміння як процесів твердотільного каталізу, так і термічної стабільності твердих тіл [70-73].

Один з альтернативних варіантів теоретичного розгляду проблеми термічної стабільності твердого тіла представлено в роботах Львова [40, 72, 74-76], в яких наголошується на важливості початкової стадії сублімації речовин з твердої фази для багатьох процесів на поверхні твердого тіла, у т.ч. для каталітичних реакцій. На теперішній час існує лише кілька розрахункових робіт, в яких теоретично визначено величини теплоти та коефіцієнту випаровування деяких елементів та сполук [75, 77]. Певну увагу привертає робота [79], в якій автори намагалися надати якісну інтерпретацію коефіцієнтів випаровування (конденсації) α для ряду сполук (AgNO_3 , BaSO_4 , BaCO_3 , BN , Be_3N_2 , Mg_3N_2 , AlN , GaN , ZnO , CdS , CdSe та NH_4Cl) в вакуумі в умовах випаровування з поверхні по Ленгмюру. Вважається, що основним чинником неточності отриманих даних є різниця між істинними механізмами процесів сублімації та припущенням про прямий розклад, що відповідає термодинамічній рівновазі, за якої коефіцієнт випаровування близький до 1. Вплив різного роду домішок, що містяться в зразках, а також умов експерименту в жодній з наявних робіт не враховувався. Тому такі дані досі не можна вважати надійними. Крім того, у цих теоретичних роботах не приділено достатньої уваги тугоплавким металам та їх сплавам. В рамках даної дисертаційної роботи розрахунки параметрів сублімації проведено з використанням визначених з експерименту значень α , для чого також було розроблено оригінальні теоретичний та експериментальний (різновид диференціального методу Ленгмюра) підходи [46]. Це дозволило врахувати той факт, що не усі частинки пари, що налітають на поверхню твердого тіла, конденсуються на ній, тобто значення коефіцієнту випаровування $\alpha \neq 1$.

Систематичне дослідження явищ випаровування проводиться вже понад 100 років [78, 79]. Основи теорії випаровування рідких і твердих тіл розглядаються також в широко відомих роботах [80, 81]. В оглядовій роботі [78] було проведено аналіз стану питання по випаровуванню рідких і твердих тіл, розглянуто деякі моделі та механізми випаровування, особливості кінетики фазових перетворень конденсат–пар, описано найбільш уживані методики. Слід зазначити, що запропонована в даній дисертації методика виключення усіх можливих сторонніх впливів на процес сублімації твердого тіла дозволила використати уявлення про механізми випаровування, запропоновані в цій роботі (див. також [82]).

В монографії Хірса і Паунда [80] представлено огляд теоретичних і експериментальних робіт по випаровуванню і конденсації, детально описано ступінчастий механізм випаровування і ретельно аналізуються причини, через які коефіцієнт конденсації може відрізнятися від одиниці. Необхідно відзначити, що у всіх роботах, присвячених аналізу фазових перетворень за участю парової фази, надано класичний опис цих процесів [75].

Дані по тискам парів для простих речовин докладно проаналізовано в монографії Ан. Н. Несмеянова [81], де також надано систематичний огляд методів вимірювання тиску пари, наведено принципи і теорію основних методів і конструкції використовуваної апаратури.

Аналіз наведених даних показує, що, незважаючи на велику кількість робіт з вимірювання тиску пари і теплоти випаровування хімічних елементів [75, 77, 80, 82-84], результати для тугоплавких металів є ненадійними, а для ряду металів на час початку виконання дисертаційної роботи були взагалі відсутні. З іншого боку, у зв'язку із завданням створення матеріалів для нової високотемпературної техніки, останнім часом істотно зріс інтерес до досліджень щодо впливу залишкового середовища, домішок, легуючих добавок і т. ін. на сублімаційні властивості тугоплавких металів та їх сплавів.

1.1 Домішки втілення в тугоплавких металах за високих температур

Важливою особливістю реальних металів і сплавів є наявність в них

дефектів кристалічної будови (дислокацій, вакансій, домішок і т. п.), що істотно впливають на фізичні, в тому числі й термодинамічні, властивості.

Перехідні метали (особливо тугоплавкі) містять значні кількості домішок втілення (азот, кисень, водень і вуглець) [81], що суттєво впливають на поверхневі властивості. Сублімаційні властивості металів, поряд з емісійними і адсорбційними, визначаються процесами, що протікають на поверхні та в об'ємі. Оскільки ці властивості являють собою великий науковий і практичний інтерес, вивченню сублімації металів приділяється багато уваги, зокрема впливу на неї домішок втілення [58, 86, 87]. Однак систематичних досліджень щодо впливу домішок втілення на випаровуваність тугоплавких металів до даної роботи проведено не було. Хоча у тих нечисленних роботах, де досліджувався цей вплив, показано, що домішки втілення грають істотну роль в процесах випаровування перехідних металів.

Існуючі методи глибокого очищення тугоплавких металів [48; 50; 90, 91] дозволяють отримувати досконалі за структурою монокристали з низьким вмістом домішок втілення. З цією метою застосовують наступні методи очищення: електронно-променеве безтигельне зонне плавлення [48], плазмово-дугове плавлення [48], метод кристалізації з тонкого шару розплаву з використанням дисперсних порошків [91].

Традиційні фізико-хімічні методи аналізу (метод спалювання проб для визначення вмісту С, метод вакуумного плавлення для визначення вмісту О), як з'ясувалося [92], не мають достатньої чутливості і можуть призвести до суттєвих помилок через поверхневі забруднення при визначенні концентрацій С і О $< 1 \cdot 10^{-2}$ ваг.%. Більш чутливі ядерно-фізичні методи аналізу за допомогою заряджених йонів, нейтронів і гамма-квантів з високою чутливістю і точністю вимірювань наприклад, метод нейтронно-активаційного аналізу має межу виявлення домішки у 10^{-5} ваг.%) досі не отримали достатньо широкого поширення. Такі поширені сьогодні методи, як енергодисперсійний аналіз та оже-електронна спектроскопія можуть надати інформацію про хімічний склад приповерхневого шару. Але в даній роботі використано широко застосовуваний метод визначення вмісту домішок за вимірюванням відношення електроопору

за нормальної (300 K) і гелієвої (4,2 K) температур, яке характеризує фізичну чистоту монокристалів (тобто сумарний вміст домішок).

Наявність певної кількості домішок втілення (O і C) в тугоплавких металах, що піддавалися зонному рафінуванню, пояснюється [78] тим, що при дегазації рідких тугоплавких металів у вакуумі не вдається досягти передбачених термодинамічних мікроконцентрацій вуглецю і кисню. Це відбувається через те, що з тугоплавких металів (на відміну від Fe, Ni, Co) кисень може десорбувати як спільно з вуглецем, так і самостійно в атомарному стані, або у вигляді оксидів і, таким чином, при дегазації тугоплавких металів неминуче встановлюються граничні концентрації вуглецю.

Найбільший вплив на поверхневі властивості тугоплавких перехідних металів здійснюють домішки втілення. Основними домішками втілення в тугоплавких металах є газові домішки (H, O, N) і C. Гази видаляються термічною обробкою за високих температур. При вивченні кінетики термодесорбції газових домішок з тугоплавких металів (W, Mo, Ta) було показано [93], що ці домішки десорбуються у декілька етапів в певних температурних інтервалах, внаслідок того, що вони знаходяться в кількох енергетичних станах. Глибоке термічне знегажування W, Mo і Ta можливе тільки в умовах високого вакууму (10^{-7} Па) за температур не нижче 2600, 2000 і 2100°C відповідно. Робіт по дослідженню впливу домішок втілення на випаровуваність тугоплавких металів дуже мало і вони носять епізодичний характер. Однак, як зазначалося, вони демонструють суттєвий вплив домішок втілення на процеси випаровування.

Зазвичай для визначення впливу домішок досліджуються матеріали різної чистоти. Так, при вивченні випаровуваності молібдену різної чистоти [93] методом випаровування з відкритої поверхні було встановлено, що швидкості випаровування металокерамічного молібдену майже в два рази вищі, ніж для молібдену, отриманого методом зонної перекристалізації. Металокерамічні зразки молібдену містили домішки заміщення (Fe, Ni, Co, Ti, Cu на рівні 10^{-2} – 10^{-3} ваг.% кожної), що мають швидкості випаровування на кілька порядків вищі, ніж у основи, а також домішки втілення (O, H, N, C приблизно 10^{-2} ваг.%

кожної). Оцінка чистоти молібдену після зонної перекристалізації проводилася за відношенням електроопорів, виміряних за кімнатної і гелієвої температур, $R_{300\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$, яке становило 15000, а для металокерамічного молібдену — 50. Окрім відмінності в швидкостях випаровування молібдену різної чистоти була отримана також відмінність у значеннях теплоти сублімації.

У порівнянні з іншими домішками втілення (O, H, N) вуглець відноситься до домішок, які найважче усунути, оскільки йому властиві високостійкі стани з тугоплавкими металами. В той же час, вуглець є однією з найбільш поширених домішок, які суттєво впливають на поверхневі властивості тугоплавких металів [52, 87, 88], зменшуючи роботу виходу, змінюючи адсорбційні властивості і т.п.

Вплив вуглецю на процеси сублімації до даної роботи був маловивченим. Так, при дослідженні сублімації платини [94] методом Ленгмюра було виявлено, що при коксуванні платини, що знаходиться в контакті з графітом за температури 1735 K, протягом півгодини вуглець блокує процес сублімацію аж до температури 1890 K. За температури 1900 K і вище швидкість сублімації платини стає нормальною, що пояснюється розчиненням вуглецю платиною, тоді як нижче цієї температури дифузія платини через поверхневий шар вуглецю буде низькою, що і обмежує швидкість сублімації.

При вивченні випаровування вуглецю зі сталі [95] також було помічено затримуючий вплив домішок вуглецю. Цей вплив пояснюється тим, що на поверхні заліза атоми вуглецю набувають позитивного заряду в результаті перерозподілу електронів при встановленні донорно-акцепторного зв'язку і йон вуглецю буде відчувати силу зображення, яка обумовлює появу додаткового енергетичного бар'єру. Ця додаткова енергія при однозарядному йоні на цілий порядок більша за звичайну енергію активації вуглецю [95].

Слід відмітити, що в зазначених роботах вивчався вплив порівняно великих концентрацій вуглецю. Що ж стосується малих його концентрацій, які містяться в чистих монокристалах тугоплавких перехідних металів (10^{-2} – 10^{-3} ваг.%), то таких досліджень до початку цієї роботи не було відомо. Це пояснюється тим, що видалення вуглецю з тугоплавких металів у твердій фазі є складним і трудомістким завданням. Можливість видалення вуглецю прогрівом

у вакуумі обмежується концентрацією кисню в металі, тому процес знеуглецювання зазвичай проводиться в атмосфері кисню або водню. При взаємодії кисню з поверхнею нагрітих до високих температур тугоплавких металів, що містять малі кількості домішки вуглецю, як було вперше показано для W, Mo, Ta і Re з вмістом вуглецю до 0,01 ваг.% [96], утворюються газоподібні оксиди вуглецю CO і CO₂. Таким чином, механізм видалення вуглецю полягає в дифузії його з об'єму зразка до поверхні, утворенні оксидів вуглецю та подальшій десорбції їх в газову фазу. Цей механізм видалення вуглецю є загальним для тугоплавких перехідних металів і використовується в дослідницькій практиці для очищення зразків від малих домішок вуглецю. Наявність газоподібних продуктів реакції взаємодії вуглецю в металі з киснем або воднем дозволяє застосовувати мас-спектрометричні методики для контролю процесу знеуглецювання тугоплавких перехідних металів.

З усіх тугоплавких металів властивості поверхні вольфраму було досліджено найповніше, що вимагало, в свою чергу, розробки методик його очищення від домішок вуглецю. Детальне вивчення процесу знеуглецювання вольфраму в атмосфері кисню мас-спектрометричним методом [97] дозволило отримати параметр дифузії вуглецю в вольфрамі і розробити методику знеуглецювання вольфраму, яка широко застосовується в експериментах з вивчення його поверхневих властивостей.

Процес знеуглецювання вольфраму при дослідженні його адсорбційних властивостей також може контролюватися методами дифракції швидких і повільних електронів, а також методом оже-електронної спектроскопії [98].

Методом відбивання повільних електронів було виявлено ознаки утворення шарів графену на поверхні вольфраму. В результаті високотемпературного відпалу, який стимулював дифузію атомів вуглецю з об'єму зразка на його поверхню та наступної їх поверхневої дифузії утворювалися великі за площею острівцеві структури, подібні до графенових шарів, які зникали лише після високотемпературної (2800 K) знеуглецювальної обробки поверхні у кисні [99]. Методом спектроскопії повного струму встановлено, що за наявності вуглецю на поверхні робота

виходу з грані (110)W становить $5,08 \pm 0,02$ eV, а робота виходу з атомарно-чистої поверхні (після зневуглицювання) складає 5,30 eV. Для дослідження залежності роботи виходу від кристалографічної орієнтації емітуючої грані монокристалів вольфраму та впливу на цю характеристику різного роду фізико-хімічних обробок зручним та інформативним виявився також метод плазмонної спектроскопії — було виявлено анізотропію роботи виходу електронів та оптимальні технологічні умови обробки зразків, які дозволяють максимізувати цей ефект, важливий для створення ТЕПів з катодом і анодом з одного матеріалу з метою мінімізації впливу забруднення аноду матеріалом, який випаровується з катоду [37, 38], та максимізації часу та стабільності експлуатації такої пари електродів через зменшення ролі фактору швидкості випаровування катоду (за однакових хімічних складів цих електродів переніс випаровуваного матеріалу з катоду на анод має значно повільніше змінювати експлуатаційні характеристики самих електродів та вакуумної щілини між ними).

Методика зневуглицювання вольфраму в атмосфері кисню згодом була застосована для очищення молібдену [93]. При вивченні процесу очищення молібдену від домішок вуглецю методом вторинної іонно-іонної емісії було з'ясовано характер процесу його окислення при низькому тиску O_2 ($\sim 10^{-6}$ торр).

Використовуваний метод дозволив контролювати зменшення вмісту вуглецю в молібдені в залежності від часу його прогріву в кисні, а також спостерігати десорбцію оксидів вуглецю в газову фазу. Зразком слугувала молібденова фольга чистоти 99,9%, яку відпалювали для монокристалізації в вакуумі $5 \cdot 10^{-7}$ торр протягом 3 годин за температури 1900 К. Зневуглицювання проводилося за тиску O_2 у $5 \cdot 10^{-6}$ торр та температури 1900 К. Після 6 годин такої обробки концентрація вуглецю в поверхневому шарі зразка ставала дуже малою і вже не чинила впливу на процес окислення молібдену. Процес видалення вуглецю контролювався двома факторами: тиском кисню і температурою зразка.

При дослідженні зневуглицювання промислового молібдену вакуумної плавки, що містить $4 \cdot 10^{-4}$ ваг.% вуглецю, було показано [93], що за тиску

кисню, достатнього для видалення всього вуглецю, що знаходиться на поверхні, швидкість знеуглецювання визначається швидкістю дифузії С з об'єму металу до поверхні. Внаслідок малої розчинності вуглецю в молібдені [46] при зазначеній вище концентрації у 10^{-3} – 10^{-4} ваг.% він перебуває у вигляді малих сферичних частинок карбіду Mo_2C , розподілених в молібденовій матриці. Тому кінетика дифузії вуглецю до поверхні визначається розчиненням карбідних включень при підвищенні температури і, власне, дифузією вуглецю в твердому розчині.

Вищенаведений механізм знеуглецювання підтверджується гарною збіжністю експериментальних даних, отриманих при дослідженні знегажування Мо, з розрахунковими величинами концентрацій вуглецю, отриманими з використанням даних по параметрам дифузії С в Мо. Найбільш ефективно очищення молібдену від вуглецю відбувається за температури $\sim 1800^\circ\text{C}$ і тиску кисню $2 \cdot 10^{-5}$ торр. Протягом 1 години такої обробки вміст вуглецю зменшувалася з $4 \cdot 10^{-4}$ ваг% до $3 \cdot 10^{-7}$ ваг% (визначення вмісту С проводилося методом активаційного аналізу). Підвищення тиску O_2 може збільшити втрату Мо за рахунок утворення летючих оксидів. Підвищення температури обробки має ті самі наслідки, а також може спричинити розчинення O_2 в Мо.

Процес знеуглецювання тугоплавких металів в атмосфері водню досліджений менш докладно, ніж в атмосфері кисню. У роботі [100] методом вторинної іонно-іонної емісії вивчався процес очищення молібдену від малих домішок вуглецю при прогріванні в атмосфері водню ($P = 5 \cdot 10^{-6}$ торр). Вміст вуглецю в поверхневому шарі визначався за емісією вторинних іонів C^- і C^{2-} , а продукти взаємодії водню з поверхнею молібдену — за газовими вуглецевими сполуками. Процес відбувається в результаті дифузії атомів вуглецю з об'єму на поверхню молібдену та наступної взаємодії вуглецю з воднем з утворенням молекул метану (CH_4) і десорбції їх з поверхні в газове середовище. Час очищення молібдену від вуглецю залежить від температури. Так, при 1800 К час прогріву становить 4 години, зі зменшенням температури до 1300 К час збільшується до 10 годин. У порівнянні з очищенням в атмосфері кисню час, необхідний для видалення вуглецю у водні, є дещо меншим.

Порівняння процесів знегажування тугоплавких металів в атмосферах кисню і водню показує, що механізм очищення від домішок вуглецю в обох випадках однаковий. Він полягає в дифузії атомів вуглецю з об'єму металу на поверхню з наступним утворенням сполук з киснем або воднем (CO і CH_4), які потім десорбуються в газову фазу. Параметри процесу зневуглецювання тугоплавких металів залежать, в першу чергу, від вихідної концентрації вуглецю і мають різні значення для кожного конкретного матеріалу.

Відмінною особливістю вуглецю в порівнянні з іншими домішками втілення є його накопичення на поверхні перехідних металів. Це призводить до формування шару домішки на поверхні. Накопичення вуглецю на поверхні металу відбувається внаслідок його дифузії з об'єму і може бути пов'язано з особливостями дифузії атомів втілення. Так, при якісному розгляді дифузії атомів втілення через міжфазну границю тверде тіло–газ показано [101], що порушення симетрії кристалічної ґратки, що відбувається на границі твердого тіла, робить переміщення дифундуючого атома з поверхні в приповерхневий шар і назад нерівноцінним, приводячи до асиметрії потенціального бар'єру на границі. Якісне пояснення асиметрії потенціального бар'єру на міжфазній границі може базуватися на тому, що дифундуючий атом локально спотворює кристалічну ґратку. Комбіноване дослідження методом дифракції швидких і повільних електронів і оже-спектрометрії поведінки вуглецю на грані (112) вольфраму показало [98], що прогрів при високих температурах не видаляв вуглець з поверхні, а змінював структуру вуглецевого шару з $P(6 \times 4)$ на $P(1 \times 1)$, що свідчить про значне збільшення концентрації вуглецю на поверхні.

Таким чином, якщо при дифузії домішок через границю кристала немає істотного випаровування, то концентрація домішок атомів на поверхні може сильно відрізнятись від концентрації цих атомів в об'ємі кристала.

При вивченні дифузії вуглецю в ренії [63] було показано, що концентрація домішки вуглецю на поверхні Re може значно відрізнятись від концентрації домішки в об'ємі металу, сягаючи значень, які відповідають моношару C, в той час як в об'ємі концентрація C відповідає межі розчинності. Концентрація вуглецю на поверхні залежить від температури і пов'язана з

межею розчинності, що збільшується з підвищенням температури. А так як сублімація тугоплавких металів вивчається за високих температур, то слід очікувати збільшення концентрації C на поверхні в цьому випадку і, отже, збільшення його впливу на процеси сублімації.

Необхідно відзначити, що при аналізі впливу вуглецю на сублімаційні властивості треба враховувати, що процес сублімації характеризує як об'ємні властивості матеріалів (теплота сублімації пропорційна енергії зв'язку атомів в ґратці), так і поверхневі властивості, які визначаються станом поверхні кристалу. Стан поверхні тугоплавких металів за високих температур, як видно з вищенаведених прикладів, буде в першу чергу визначатися наявністю домішок вуглецю на поверхні (його концентрацією і структурою). Це повинно неминуче впливати на сублімаційні властивості тугоплавких перехідних металів.

1.2 Вплив середовища на параметри сублімації перехідних металів

Різноманіття і складність фізико-хімічних процесів, що відбуваються на поверхні перехідних металів за високих температур у вакуумі не дозволяє однозначно визначити вплив залишкових газів на параметри процесу їх сублімації. У той же час цей вплив є значним: впливом середовища активних газів і утворенням оксидів при випаровуванні деяких перехідних металів (Fe, Cr) пояснюється той факт, що рівноважні тиски пари цих металів відомі тільки з точністю $\pm 50\%$ [102].

Значний інтерес викликає вивчення впливу тиску та складу залишкових газів на параметри випаровування тугоплавких металів, сплавів і сполук на їх основі. Дослідження швидкості випаровування вольфраму, молібдену і танталу за різного тиску залишкових газів у вакуумній системі [48] показало їх значний вплив на швидкість випаровування цих металів за вакууму 10^{-4} – 10^{-5} торр. За вакууму в діапазоні 10^{-6} – 10^{-7} торр вплив залишкових газів стає значно меншим. Зменшення теплоти випаровування з погіршенням вакууму свідчить про те, що випаровування W, Mo і Ta в цьому випадку в значній мірі відбувається у вигляді оксидів.

При вивченні випаровування титану [103] було виявлено значний вплив складу і тиску залишкових газів у вимірювальній камері на параметри його випаровування за температур від 1200 до 1600°C. Різний склад залишкових газів, що отримується за допомогою різних типів насосів (парамаляного і сорбційно-йонного), по-різному впливає на параметри випаровування титану в вакуумі від $5 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-8}$ торр. Так, в масляній атмосфері при зменшенні тиску в робочій камері від $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ торр швидкість випаровування зменшується вдвічі. На відміну від цих умов, величини швидкостей випаровування в безмасляній атмосфері значно менші і зі збільшенням вакууму зростають. Показано, що за тиску $1 \cdot 10^{-7}$ торр і нижче швидкість випаровування титану практично не залежить від тиску залишкових газів, а при збільшенні тиску до $5 \cdot 10^{-5}$ торр відбувається деяке зменшення швидкості випаровування і помітне збільшення теплоти сублимації, що пов'язується з утворенням термодинамічно стійких сполук (оксидів і нітратів) на поверхні металу через збільшення кисню та азоту в залишковій атмосфері. Відзначимо, що інтерпретація отриманих в обговорюваній роботі результатів ускладнена через відсутність аналізу складу залишкових газів.

Склад залишкової атмосфери і зміна парціальних тисків залишкових газів в залежності від температури зразка враховувалися при вивченні тугоплавких карбідів, досліджених методом випаровування з відкритої поверхні [90]. Мас-спектрометричний аналіз складу залишкових газів дозволив виявити помітну взаємодію карбідів Nb і Ta з парами води за високих температур, починаючи з 2100°C.

Дані щодо впливу середовища на процес сублимації перехідних металів носять розрізнений характер. Систематичні дослідження проведені лише для деяких металів. Так, детальне дослідження впливу навколишнього середовища на параметри випаровування цирконію [91] дозволило розробити методику розрахунку параметрів випаровування перехідних металів IV групи з урахуванням взаємодії з середовищем. Аналіз реакції взаємодії цирконію при випаровуванні в газовій фазі з киснем дозволив встановити характер впливу кисню на параметри випаровування цирконію. Для експериментального

вивчення впливу навколишнього середовища на параметри випаровування цирконію використовувався інтегральний метод Кнудсена із застосуванням радіоактивних індикаторів, досліди проводилися в високовакуумній установці з безмасляною системою відкачування з граничним залишковим тиском $5 \cdot 10^{-9}$ торр.

Було показано, що сумарний тиск пари над поверхнею цирконію складним чином залежить від окиснювального потенціалу середовища і температури зразка і має немонотонний характер. В залежності від величини окиснювального потенціалу сумарний тиск пари цирконію за високих температур може змінюватися на кілька порядків. «Ефективна» теплота сублимації за високих температур (2000 К) і низьких значень окиснювального потенціалу має максимум і може сягати значення 377 ккал/моль, а за низьких температур і великих значень окиснювального потенціалу відповідне значення асимптотично знижується до величини порядку 50 ккал/моль.

Таким чином, на прикладі цирконію продемонстровано істотний вплив залишкових газів на параметри випаровування перехідних металів.

Порівняльне вивчення випаровування молібдену в вакуумі, в атмосфері кисню і в водяній парі показало [91, 92], що швидкість випаровування молібдену в атмосфері кисню або водяній парі збільшується внаслідок додаткового утворення летючих оксидів, які потім повністю сублимують.

Особливістю процесу випаровування в кисні є наявність плато на кривих температурної залежності швидкості випаровування в діапазоні температур 1400-1700°C. За температур 1400°C і нижче проявляється лінійна залежність швидкості окислення від температури з енергією активації цього процесу рівною 37 ккал/моль. Швидкість випаровування молібдену в атмосфері кисню на порядок більше ніж в атмосфері водяної пари за однакових тисків, що пояснюється різною ймовірністю окислення в цих двох випадках. Необхідно відзначити, що для виключення впливу домішок вуглецю на процеси окислення перед вимірюванням зразок молібдену очищувався від вуглецю при 2000 К протягом 50 годин в атмосфері кисню ($P_{O_2} = 10^{-6}$ торр).

1.3 Методи вимірювання тиску пари тугоплавких металів і сплавів

Найбільш поширеними способами вимірювання тиску пари і швидкостей сублімації металів і сплавів є методи Ленгмюра і Кнудсена [81; 48]. Крім цих методів був також розроблений метод ізотопного обміну [81]. Для дослідження сплавів і сполук найбільш перспективним є мас-спектрометричний метод [81, 97, 104, 105].

На основі методів Ленгмюра і Кнудсена було розроблено багато різних підходів з використанням складних експериментальних пристроїв і установок, досить докладно описаних в літературі [50, 81, 106]. Тому зупинимося коротко лише на принципах і теорії основних методів, найбільш широко використовуваних для дослідження сублімації тугоплавких металів, зазначивши також їх основні переваги та недоліки.

Метод Ленгмюра базується на визначенні швидкості випаровування речовини з відкритої поверхні в вакуумі [78]. В теорії методу розглядається поверхня конденсату, яка знаходиться в рівновазі зі своєю насиченою парою. Згідно кінетичної теорії газів [81] цю рівновагу можна розглядати як динамічну, за якої число молекул, що випаровуються з поверхні в одиницю часу, дорівнює числу молекул, які конденсуються на ній, що означає рівність швидкостей випаровування і конденсації. За малих тисків пари (10^{-1} торр) зіткнення між молекулами практично відсутні, тому що довжина вільного пробігу значно більше відстані між поверхнею випаровування і поверхнею конденсації [107], і тому відсутній зворотний потік молекул. У цьому випадку швидкість випаровування не залежить від присутності парової фази над конденсатом. Виходячи з рівності швидкості випаровування і швидкості конденсації при рівновазі, обчислюється швидкість випаровування з відкритої поверхні в вакуум.

Використовуючи співвідношення для числа молекул, що налітають на одиницю поверхні за одиницю часу, і визначаючи масу цих молекул, а також їх середню швидкість, отримують [81] вираз для швидкості випаровування — зміни маси речовини, що знаходиться при температурі T , за одну секунду з

кожного см² поверхні при випаровуванні у вакуумі:

$$G = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (1.1)$$

де P — тиск пари, M — молекулярна маса, R — газова постійна, T — абсолютна температура.

З урахуванням коефіцієнта Ленгмюра α , вираз (1.1) набуває вигляду:

$$G = \alpha P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1.2)$$

Величина коефіцієнта випаровування (тобто коефіцієнта Ленгмюра, що іноді також називають коефіцієнтом конденсації) α , який, як вже згадувалося, визначається відношенням числа сконденсованих на поверхні молекул до числа молекул, що налітають на неї, і змінюється від 0 до 1. Коефіцієнт Ленгмюра враховує вплив рельєфу і чистоти поверхні, наявність окисних плівок, ступінь покриття поверхні адсорбованими атомами і молекулами, відмінність молекулярного складу пари і конденсованої фази та інших чинників [81] на швидкість сублімації.

Таким чином, для визначення тиску пари методом Ленгмюра необхідно виміряти втрату маси одиницею поверхні зразка за одиницю часу. Розрахунок ведеться за формулою:

$$P = \frac{m}{\alpha S t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (1.3)$$

де m — маса речовини, що випарувалась, S — площа випаровування, t — час випаровування.

Зазвичай в експерименті вимірюють втрату ваги досліджуваного зразка або визначають кількість напорошеного конденсату. Зразки найчастіше застосовуються у вигляді дроту, що нагрівається прямим пропусканням електричного струму, циліндра або диска, які обігріваються високочастотним індукційним струмом [81].

Метод Ленгмюра має найвищу в порівнянні з іншими методами чутливість, особливо при використанні радіоактивних індикаторів. У цьому методі можуть використовуватися зразки різних форм, а також реалізовуватися найвищі температури, що особливо важливо при вивченні тугоплавких металів

і сплавів на їх основі.

Загальним недоліком методу є необхідність мати значення коефіцієнта Ленгмюра. Найбільш проблемним в експериментах Ленгмюра є оптичне вимірювання температури [78] через те, що часто недостатньо добре відомий або зовсім невідомий коефіцієнт випромінювальної здатності досліджуваних об'єктів, або він змінюється в процесі експерименту внаслідок розвитку шорсткості. Істотне значення при пірометруванні має також конденсація речовини, що випаровується, на оглядових вікнах.

Метод Кнудсена засновано на вимірюванні швидкості витікання пари через малий отвір з об'єму, що містить насичену пару досліджуваної речовини [81]. Суть методу полягає у використанні випарювальної комірки з малим отвором, в якій розміщується досліджувана речовина, що утворює при нагріванні комірки насичену пару.

Ефузійний метод Кнудсена в диференціальному варіанті (коли збирається лише певна частина молекулярного пучка, що виходить з ефузійного отвору) є найбільш широко поширеним для визначення тиску пари металів, сплавів і сполук. Цей метод дозволяє визначати значення тиску пари і з застосуванням радіоактивних ізотопів і має високу чутливість. При використанні цього методу дуже важливим є вибір матеріалу випарювальної комірки, який не повинен взаємодіяти з досліджуваною речовиною, що при дослідженні перехідних металів, особливо тугоплавких, стає серйозною перепорою. Найбільш суттєвим недоліком ефузійного методу при дослідженні перехідних металів, що містять, як правило, великі кількості розчинених газових домішок є те, що через малий вихідний отвір в комірці формується залишкова атмосфера, яка значно відрізняється як за складом, так і за кількістю газів від тієї, яка є у вимірювальній камері.

Ця обставина ускладнює вивчення впливу домішок втілення на параметри процесу сублімації. Крім того, метод Кнудсена непридатний для роботи з певними кристалографічними площинами, так як в цьому випадку закон косинусів Кнудсена не виконується [81].

Метод ізотопного обміну [81] полягає у вимірюванні швидкості

ізотопного обміну між зразками металу різного ізотопного складу при нагріванні їх у вакуумі. Запропоновано різні варіанти [48] цього методу, що дозволяють визначати пружності пари, коефіцієнти дифузії і т.ін. Незважаючи на такі можливості методу, він не знаходить широкого застосування через необхідність мати відповідні ізотопи.

Значного поширення набув мас-спектроскопічний метод. Цей метод заснований на тому, що інтенсивність лінії мас-спектра є пропорційною густині молекул в пучку речовини, яка випаровується. Як відомо, в мас-спектрометрі відбувається іонізація нейтральних атомів цієї речовини і поділ іонів за масами, що дозволяє поряд з неперервною реєстрацією густини пучка проводити аналіз маси атомів пари. Тому поряд з ефузійним методом він часто використовується для вивчення сплавів і сполук.

Теплота сублімації досліджуваних металів визначається з температурної залежності тиску пари. Відомо [81], що зв'язок між параметрами, які характеризують фазовий перехід, описується рівнянням Клаузіуса-Клапейрона:

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V}, \quad (1.4)$$

де T — абсолютна температура, P — тиск насиченої пари, ΔH — прихована теплота фазового переходу (сублімації або випаровування), що припадає 1 моль речовини, ΔV — зміна об'єму при переході від конденсованої фази до пари.

Теплоту сублімації обчислюють з рівняння (1.4), беручи до уваги те, що питомий об'єм конденсованої фази значно менше питомого об'єму парової фази, а тиск пари малий (тобто до пари застосовні закони ідеального газу), а також припускаючи, що у вузькому інтервалі температур ΔH не залежить від температури.

Виходячи з цих умов, рівняння (1.4) набуває зручного для практичного застосування вигляду:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, \quad (1.5)$$

тобто рівняння залежності логарифму тиску пари від її оберненої температури має вигляд прямої

$$\lg P = A + \frac{B}{T}, \quad (1.6)$$

$$\text{де } B = -\frac{\Delta H}{R}.$$

Рівняння (1.6) виявляється справедливим для багатьох речовин в широкому інтервалі температур.

1.4 Сублімація монокристалів

Вивчення коефіцієнта випаровування α для граней (100), (110) і (111) монокристалу срібла за температури 744°C у вакуумі 10^{-5} торр показало, що величина α для граней (100) і (111) відрізнялась від такої ж для грані (110) (відповідно $0,4 \pm 0,1$ і $0,6 \pm 0,2$). Однак, оскільки вакуум був низьким, то на думку самих авторів, не виключається можливість адсорбції домішок. Розрахунок тиску пари над різними кристалографічними площинами в металах з ОЦК і ГЦК ґратками, виконаний виходячи з атомарного механізму випаровування, показує відмінність цих величин. Обчислення значень пружності пари проведено для площин (100), (110) і (111) для Cu, Ni, Ag, Fe, Cr, Mo і W. Передбачається, що ця різниця може викликати перенесення речовини з одних кристалографічних площин на інші.

Розрахунок поверхневої енергії й енергії зв'язку атомів на гранях металевих кристалів, виконаний в рамках моделі парної взаємодії по закону r^{-6} , показує, що для металів з ОЦК, ГЦК і ГПУ ґратками має існувати значна анізотропія поверхневої енергії і сил зв'язку.

Встановлено, що в діапазоні температур 1955–2200 К швидкість випаровування для грані Mo (110) більша, ніж для грані (111), але різниця теплот випаровування з цих граней виявилася порівняною з похибкою їх визначення ($6,35 \pm 0,2$ еВ і $6,0 \pm 0,2$ еВ відповідно), що не дозволяє заявляти про виявлення анізотропії теплоти випаровування.

Подальші дослідження було проведено на монокристалах нікелю [108] в аналогічних вакуумних умовах ($5 \cdot 10^{-9}$ торр) з використанням методу випаровування з відкритої поверхні у вакуум і аналізом кількості конденсату активаційним та фотометричним методами, а також за допомогою кварцового резонатора.

Теплоти випаровування, отримані в діапазоні температур 1350–1650 К, для граней (110) і (111) дорівнюють $3,8 \pm 0.2$ еВ і $4,1 \pm 0.2$ еВ відповідно. Таким чином, різниця теплот сублімації з різних граней Ni, так само як і у випадку Mo, знаходиться в межах похибки вимірювання.

На підставі вищеописаних експериментальних даних для монокристалів автори роблять висновок про те, що при термічному випаровуванні металевих кристалів в принципі не можна спостерігати анізотропію теплоти випаровування, так як в процесі сублімації, згідно з механізмом випаровування [80] атоми на кінцевому етапі займають напівкристалічні положення (з яких і відбувається відрив атома з поверхні) на всіх гранях. Експериментальна перевірка цих розрахунків з метою вирішення питання про існування анізотропії теплового випаровування власних атомів з поверхні металевих кристалів була проведена самими авторами на Mo і Ni.

Вперше спроба експериментального визначення теплоти випаровування різних граней була зроблена з використанням клинчастого монокристалу Mo з гранями (110) і (111) [81]. Вивчення швидкостей випаровування проводилося методом Ленгмюра у вакуумі, не нижчому за $5 \cdot 10^{-9}$ торр, нагрів зразка здійснювався електронним бомбардуванням, маса речовини, що випаровувалася, визначалася фотометричним і радіоактиваційним методами.

Так як сублімація є структурно-чутливим процесом, дослідження впливу дефектів кристалічної будови на процеси сублімації становить значний інтерес. Однак, проводити такі дослідження на перехідних металах вкрай важко, а найчастіше просто неможливо через необхідність використання високих температур, що призводить до відпалу більшості типів дефектів. Тому такі дослідження найчастіше проводяться на йонних кристалах. Так, вивчення впливу дислокацій на швидкість випаровування монокристалів NaCl ваговим методом з мас-спектрометричним контролем складу пари показало, що в інтервалі температур 770–900 К швидкості випаровування з грані (100) збільшуються майже вдвічі при збільшенні густини дислокацій від 10^6 до 10^7 см⁻². Що стосується металевих кристалів, то відомі спроби вивчення сублімації ниткоподібних кристалів, які, як відомо, є майже бездефектними твердими

тілами.

В роботі [109] вперше досліджувалася сублімація ниткоподібних кристалів Cu діаметром 10–15 мкм методом Ленгмюра в інтервалі температур 980–1050°C в вакуумі 10^{-6} торр. Істотної різниці між швидкостями випаровування ниткоподібних кристалів і звичайної міді не виявлено, в той же час теплота сублімації при цьому помітно відрізняється і становить 97 ккал/(г·моль) і 79 ккал/(г·моль) відповідно. Збільшення теплоти сублімації і уповільнення процесу випаровування пов'язується з досконалістю структури ниткоподібних кристалів.

Як видно з проведеного вище аналізу літератури, на міжатомні зв'язки в металах, у т.ч. тугоплавких, істотно впливають домішки. Так, розподіл вуглецю в ґратці ренію може призводити до анізотропії взаємодії цих атомів [110]. При цьому в монокристалах ренію спостерігається чітко виражена анізотропія мікротвердості [111]. При підвищенні чистоти монокристалів мікротвердість базисної площини (0001) зменшувалася в порівнянні з призматичною ($10\bar{1}0$), що пов'язувалося з анізотропним розподілом домішок в самому кристалі. Ці результати корелюють з даними по сублімаційним властивостями, отриманим в даній роботі.

У багатьох випадках для отримання поверхневих шарів металевих об'єктів з певними фізичними властивостями застосовують поверхнєве легування [112]. Якщо такий шар піддається високотемпературному нагріванню в умовах вакууму, зміна складу поверхневого шару завдяки дифузії і випаровуванню може призвести до зміни його властивостей, стабільність яких буде, в першу чергу, визначатися характером взаємодії між атомами легуючого і основного металів. У зв'язку з цим, вельми важливим є визначення характеру цієї взаємодії і поведінки легуючого металу за високих температур.

Висновки за розділом

Дослідження процесів сублімації металів і сплавів дає цінну інформацію про енергію зв'язку атомів в кристалічній ґратці, так як теплота сублімації

вважається безпосередньою характеристикою енергії атомного зв'язку. Крім об'ємних властивостей, процес сублимації характеризує також і поверхневі властивості металів, через те що сублимація є й поверхневою властивістю. При вивченні сублимаційних властивостей за високих температур значний вплив може мати взаємодія таких активних металів, якими є тугоплавкі, з домішками втілення і залишками газів в оточуючому середовищі. Це призводить до утворення на поверхні оксидів, карбідів і т.п., що істотно змінює поверхневі властивості.

З проведеного в цьому розділі аналізу стану досліджень сублимації перехідних металів випливає, що, незважаючи на значне число робіт, присвячених експериментальному вивченню параметрів сублимації перехідних металів і впливу на них різних факторів (середовище, чистота об'єктів і т.п.) для більшості тугоплавких металів до даної роботи не було надійних експериментальних даних по параметрах випаровування. Аналіз таких даних показує, що розбіжність результатів слід пов'язувати, насамперед, з різницею умов експериментів та чистотою і досконалістю досліджуваних об'єктів. Переважну більшість сторонніх досліджень сублимаційних властивостей перехідних металів було проведено в пристроях і установках, відкачка яких здійснювалася за допомогою паромасляних насосів і тиск залишкових газів зазвичай сягав $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Такі умови, як випливає з результатів робіт з вивчення впливу середовища, призводять до виникнення транспортних реакцій і утворення різних сполук на поверхні перехідних металів, що неконтрольованим чином позначається на процесі їх сублимації.

Тому до результатів багатьох експериментальних робіт, виконаних на матеріалах невисокої чистоти і в вакуумі 10^{-6} торр (коли швидкість адсорбції залишкових газів на поверхні досліджуваних кристалів сягає одного моношару в секунду) слід ставитися критично.

Все вищесказане дозволяє зробити висновок про те, що при вивченні процесів сублимації перехідних металів необхідно використовувати такі технологічні прийоми і створювати такі умови, які зазвичай застосовують при дослідженні властивостей, особливо чутливих до стану поверхні (таких як

емісія, адсорбція і т.п.). Таким чином, отримання надійних експериментальних даних по параметрах сублімації тугоплавких перехідних металів неможливе без дотримання наступних основних умов:

- 1) проведення експериментів в надвисокому вакуумі, отриманому безмасляними засобами відкачки, з контролем складу залишкової атмосфери;
- 2) ретельне знегажування досліджуваних об'єктів шляхом тривалого прогрівання за високих температур;
- 3) висока чистота досліджуваних об'єктів і контрольований склад домішок.

Проведення дослідів в надвисокому вакуумі (10^{-9} торр) дозволяє звести до мінімуму потоки активних газів на зразок під час експерименту і провести ефективне знегажування шляхом нагрівання. При цьому видаляються газові домішки до такого рівня, який дозволяє не враховувати їх вплив при інтерпретації отриманих результатів.

Отже, одним з основних завдань цієї роботи є отримання надійних даних по параметрах сублімації деяких перехідних, головним чином, тугоплавких металів. Недостатньо зрозумілим є й питання щодо механізму впливу домішок втілення на сублімаційні властивості перехідних металів. Крім того, потребує з'ясування питання анізотропії сублімаційних властивостей, хоча, як відомо, ряд поверхнево-чутливих властивостей металів, як наприклад, адсорбція, електронна емісія, каталітичні властивості та ін., виявляє явно виражену анізотропію.

Сублімаційні властивості металевих кристалів визначаються станом поверхні за високих температур, яка формується за рахунок одночасно протікаючих дифузії і випаровування. В результаті цих процесів в поверхневому шарі кристала можуть відбуватися концентраційні зміни, що викликають зміни інших властивостей. Ці фізичні явища мають велике практичне значення.

Важливою є й задача визначення характеристик дифузії і випаровування легуючого елемента з поверхні сплаву, утвореного поверхневим легуванням, розв'язок якої дозволить з експериментальної температурної залежності

визначати енергетичні параметри зазначених процесів. Для вирішення цього завдання необхідним є розвиток методів одночасного вивчення дифузійної рухливості і швидкостей випаровування того чи іншого компонента сплаву в контрольованих умовах, що забезпечують високу чистоту експерименту.

У зв'язку з вищезазначеним існує нагальна необхідність постановки експериментів з вивчення випаровування тугоплавких перехідних металів в особливо чистих умовах з об'єктами контрольованого складу. Це дозволить отримувати надійні експериментальні дані, необхідні для вдосконалення теоретичних уявлень і вироблення рекомендацій для практичного використання тугоплавких матеріалів у високотемпературних пристроях сучасної енергетики та високострумової вакуумної техніки, зокрема в якості катодів ТЕПів та захисних оболонок термоядерних реакторів.

Розділ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для вирішення поставлених в роботі задач необхідно було розробити методики, що дозволяють досліджувати властивості поверхні тугоплавких металів за високих температур в максимально чистих умовах. З цією метою була створена надвисоковакуумна високотемпературна установка з повністю безмасляною системою відкачки, що дозволяє отримувати відтворювані і надійно контрольовані умови експериментів.

При створенні апаратури, що відповідає цим вимогам, були вирішені такі основні питання:

- 1) отримання надвисокого вакууму (10^{-11} торр) без вуглеводневих сполук;
- 2) контроль умов експериментів;
- 3) аналіз газовиділень досліджуваних об'єктів;
- 4) нагрів зразків до високих температур і стабілізація їх температури в процесі вимірювань;
- 5) вимірювання температури об'єктів;
- 6) зневуглецювання зразків.

Контроль умов експериментів передбачає вимірювання як загального тиску, так і спектрального складу залишкових газів. Вимірювання вакууму, температури і аналіз залишкових газів проводилися за допомогою стандартної апаратури. Отримання надвисокого вакууму, нагрів досліджуваних об'єктів і стабілізація їх температури, зневуглецювання зразків здійснювалися за допомогою оригінальних пристроїв, розроблених і виготовлених спеціально для даних цілей.

Створення такого комплексу апаратури дозволило розробити на основі методу випаровування з відкритої поверхні такі методики вивчення сублімаційних властивостей тугоплавких металів:

- а) мікрогравіметричну методику для отримання кількісних параметрів процесу сублімації;
- б) мас-спектрометричну методику для якісного аналізу;
- в) для вивчення впливу вуглецю на випаровуваність металів була

розроблена методика зневугледцювання досліджуваних об'єктів в атмосфері кисню.

Методика вивчення випаровуваності, розроблена в цій роботі, була застосована для розвитку методу одночасного визначення параметрів випаровування і дифузії легуючих елементів в сплавах перехідних металів. Для реєстрації розподілу концентрації компонентів сплаву застосовувався рентгеноспектральний мікроаналіз.

Для дослідження атомної структури монокристалів вольфраму використовувався рентгеноструктурний метод.

Для вивчення електронних властивостей кристалів використовувався метод позитронної спектроскопії.

2.1 Обґрунтування вибору методу і умов експерименту

Вивчення випаровуваності тугоплавких перехідних металів та їх сплавів через їх високу активність необхідно здійснювати методами, що дозволяють проводити дослідження в найбільш чистих умовах. При цьому дуже важливо виключити взаємодію досліджуваних об'єктів з матеріалами конструкції установки. Крім того, застосовувана методика повинна забезпечити отримання високих температур і мати високу чутливість, так як тугоплавкі метали мають низьку швидкість випаровування.

Основним методом, застосовуваним в цій роботі для дослідження сублімації тугоплавких перехідних металів та їх сплавів, є диференційний метод Ленгмюра, реалізований спеціально для цих цілей. Тому необхідно більш детально зупинитися на обґрунтуванні його застосування.

Методика експерименту і установка були докладно описані в роботі [50].

При розгляді методів вимірювання тиску пари тугоплавких металів (див. гл. 1) були відзначені їх основні переваги та недоліки. Ретельний аналіз цих методів дозволив визначити, що найбільш прийнятним для дослідження перехідних тугоплавких металів є метод випаровування з відкритої поверхні (метод Ленгмюра), що дозволяє реалізувати високі температури, досить високу

чутливість і чисті вакуумні умови. Незважаючи на ряд переваг і відносну простоту методу Кнудсена, він не міг бути застосований з тієї причини, що в ефузійному середовищі при нагріванні формується своя "власна" залишкова атмосфера, що значно відрізняється за величиною та складом від атмосфери в вимірювальній камері. Це призводить до того, що процес випаровування відбувається фактично в неконтрольованих умовах. Істотний внесок в похибку визначення параметрів випаровування вносять також взаємодія випаровуваного металу з матеріалом ефузійного середовища. Зазвичай ці фактори виключити важко, а врахувати практично неможливо.

Крім того, при дослідженні випаровування тугоплавких металів, що мають низькі пружності пари, визначення тиску пари за методом Кнудсена часто ускладнено, а іноді просто неможливо, так як у цьому методі основною умовою є забезпечення стану рівноваги досліджуваного металу з його парою в середовищі. Що стосується зазначених раніше недоліків методу Ленгмюра (див. гл.1), конструктивні особливості розробленої надвисоковакуумної установки [50] дозволили уникнути деяких з них, а решту звести до мінімуму. Більш детально ці питання будуть розглянуті при описі конструкції установки.

Відзначимо, що, окрім можливості реалізації високих температур і високої чутливості, метод випаровування з відкритої поверхні має ще одну істотну перевагу перед усіма іншими методами. Він дозволяє практично уникнути взаємодії досліджуваних об'єктів з конструкційними матеріалами. Тому стає можливим найбільш повно реалізувати переваги надвисокого вакууму і провести дослідження в найбільш чистих умовах.

Умови проведення експериментів забезпечуються не тільки глибиною вакууму, а й, в значній мірі, спектральним складом залишкових газів. Склад залишкової атмосфери в установках з паромасляними насосами виходить дуже складним. Привертає увагу наявність великої кількості піків з масами, більшими за 44 (CO_2), які відповідають важким вуглеводневим сполукам і свідчать про присутність в залишковій атмосфері парів масла. Цілком очевидно, що при такому складі залишкової атмосфери за високих температур на поверхні зразка відбуваються численні хімічні реакції, внесок яких в

процеси випаровування врахувати неможливо.

На відміну від цієї ситуації в надвисоковакуумній установці [50], створеній для вивчення випаровування тугоплавких перехідних металів і сплавів, на всіх етапах застосовуються безмасляні насоси, що дозволяє отримати залишкову атмосферу, складену з малоактивних інертних газів.

На мас-спектрі (рис. 2.1) видно, що основними газами, які залишаються при тиску $4 \cdot 10^{-11}$ торр, є H_2 , $N_2 + CO_2$, Ar. При більш низькому вакуумі можлива поява Ne і CO_2 , але піки з масою понад 44 повністю відсутні. Такі умови експериментів дозволяють максимально очистити об'єкти від газових домішок і звести до мінімуму вплив залишкової атмосфери на результати вимірювань.

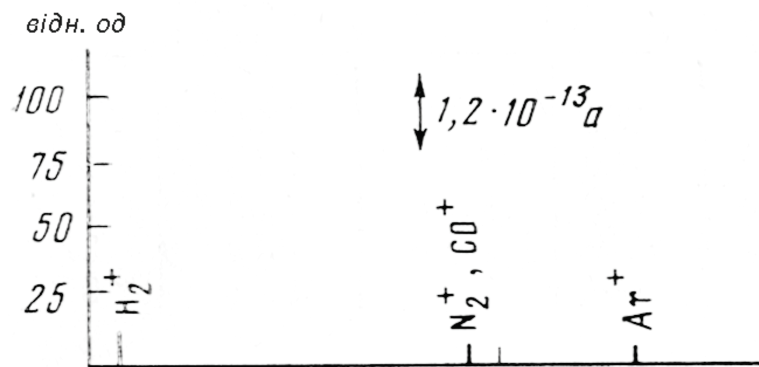


Рис. 2.1. Мас-спектр зразка, одержаний із використанням надвисоковакуумної установки.

2.2 Надвисоковакуумна експериментальна установка

Як вже зазначалося, з урахуванням вимог, що впливають з постановки задачі і напрямів досліджень цієї роботи, була розроблена і виготовлена надвисоковакуумна установка, схема якої докладно описана в [50]. Загальну схему установки наведено на рис. 2.2.

З огляду на те, що під час експериментів необхідно підтримувати протягом тривалого часу стабільну температуру зразків, для живлення електронних гармат застосовано високостабілізовані джерела, що підтримують постійну потужність нагріву зразків при зміні емісійних властивостей катодів гармат і коливаннях напруги живлення.

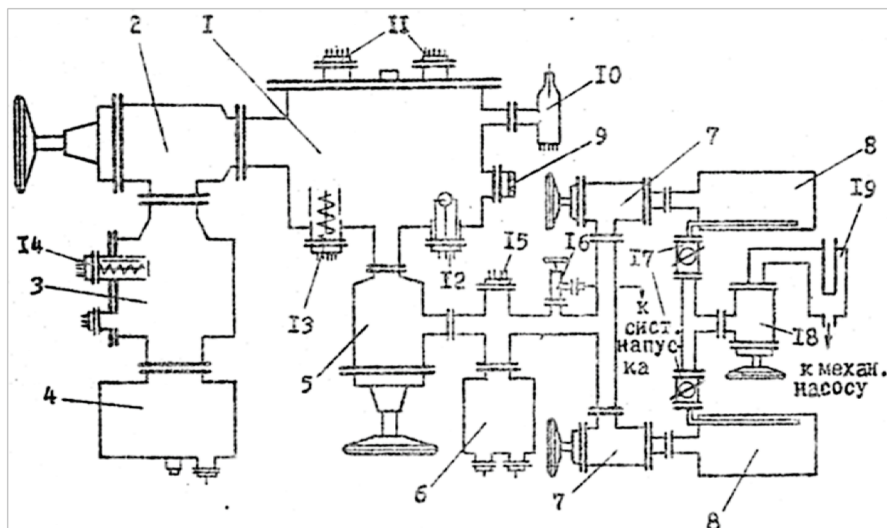


Рис. 2.2. Загальна схема надвисоковакуумної установки для вивчення процесів випаровування: 1 – вимірювальна камера; 2 – вентиль Ду-125; 3 – сорбційний титановий насос; 4 – триелектродний магніторозрядний насос; 5 – вентиль Ду-50; 6 – магніторозрядний насос НОРД-100; 7 – вентилі Ду-20; 8 – цеолітові насоси; 9 – оглядове вікно; 10 – омегатронна лампа РМО-4с; 11 – гермовводи; 12 – датчик ММ-14М (інверсно-магнетронний манометричний перетворювач); 13 – датчик ЛМ-3-2; 14 – датчик МИ-12-8; 15 – датчик МТ-8; 16 – голчастий натікач; 17 – вентилі Ру-25; 18 – вентиль Ду-25; 19 – азотна ловушка.

Відкачувальні системи і контроль вакууму

Вимірювальна камера відкачується двома системами відкачування: попередньою і основною.

Попередня система складається з форвакуумного, двох цеолітових і магніторозрядного (типу НОРД-100) насосів. Вона сполучається з камерою за допомогою вентилля Ду-50. Попереднє розрідження (10^{-1} – $5 \cdot 10^{-2}$ торр) створюється форвакуумним насосом за час близько 15 хвилин. Між форвакуумним і цеолітовим насосами розташована азотна пастка для запобігання міграції парів олії з механічного насосу при його тривалій роботі під час тренування цеолітових насосів. В якості сорбенту в цеолітових насосах застосовується цеоліт марки 5А, сорбційні властивості якого і технологія проведення знегажування відомі [113]. Зазвичай через півгодини після запуску розрідження за рахунок цеолітових насосів сягає 10^{-4} – 10^{-5} торр.

Використання в попередній системі відкачки, крім цеолітових, ще й магніторозрядних насосів НОРД-100 дає можливість значно прискорити процес підготовки основної системи і провести її знегажування при більш високому розрідженні, що істотно підвищує ресурс роботи насосів основної системи. Знегажування камери та її елементів також проводиться попередньою системою відкачування, що в значній мірі «пом'якшує» умови роботи основних насосів, які включаються при тиску в системі $1 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ торр.

Основна система відкачування складається з триелектродного магніторозрядного і сорбційного титанового насосів, з'єднаних послідовно. Обидва насоси охолоджуються рідким азотом. Вакуумний вентиль Ду-125 з'єднує цю систему з камерою.

Комбінація цих двох насосів виявилася вельми вдалою і ефективною, так як магніторозрядний насос має підвищену швидкість відкачування інертних газів [114, 115], а сорбційний добре відкачує активні гази. Внаслідок цього за короткий термін можна отримати більш високі ступені розрідження, ніж при роздільному застосуванні цих насосів, їх розрахункова швидкість відкачування перевищує 1200 л/с. Граничне розрідження при спільній роботі також підвищується і сягає $1 \cdot 10^{-12}$ торр. Вельми важливо, що при застосуванні магніторозрядного насоса значно підвищується (в 5–6 разів) ресурс роботи титанового сорбційного насоса.

Тиск залишкових газів в попередній системі вимірюється термопарним і іонізаційним датчиками вакуумметра ВІТ-2. В основній системі встановлений датчик іонізаційного вакуумметра ВІ-12. Контроль над вакуумними умовами в камері здійснюється за допомогою інверсно-магнетронного вакуумметра ВІМ-2 і мас-спектрометра омегатронного типу ІПДО-1. Для тих самих цілей після відповідної модернізації установки, проведеної в процесі досліджень, використовувалися також радіочастотний однопольний мас-спектрометр МХ-7301 і монополярий аналізатор парціальних тисків АПДМ-1. Всі вживані манометричні датчики були відкритого типу.

Конструкція установки дозволяє проводити її тривалий і багаторазовий прогрів до 450°C при знегажуванні, оскільки всі деталі установки, в тому числі

і манометричні датчики, виготовлені з нержавіючої сталі (за винятком лампи омегатрона, оглядових вікон і гермовводів), а фланцеві роз'єми ущільнюються за допомогою металевих прокладок з міді або алюмінію за принципом «зуб–канавка».

Установкою керують за допомогою пульта, в якому вмонтовані прилади та пристрої, що дозволяють контролювати вакуумні умови в установці, проводити її знегажування, встановлювати необхідний режим роботи насосів і електронних гармат.

2.3 Вимірювальна камера

Вимірювальна камера для дослідження процесів випаровування має наступну конструкцію. На рухомому диску можна встановити одразу 10 зразків, два з них можуть одночасно піддаватися випробуванню. Зразками для дослідження служать диски діаметром 10 мм і товщиною 2–3 мм. Вони закріплюються в тримачі за допомогою кільця і смужок з танталової фольги або тонких вольфрамових стрижнів діаметром 0,34 мм. Останній спосіб кріплення зразків виявився найбільш надійним, так як він дозволяє звести до мінімуму втрати на теплопровідність конструкції, стабілізувати температуру зразка і зберегти геометрію досліду аж до максимальних температур.

Дві електронні гармати для нагріву розташовуються в робочому положенні на відстані 3–4 мм від зразків і дозволяють досягти максимальної температури 3200°C. Загальна схема вимірювальної камери та мішені наведена на рис. 2.3.

Конденсат збирається на мішенях, які під час досліду розташовуються на охолоджуваних рідким азотом пластинах. Зміна зразків і мішеней проводиться ззовні за допомогою сильфонних вводів. Ємність контейнерів дозволяє розмістити в них 80 мішеней, що дає можливість проводити досить детальне дослідження процесів випаровування.

Необхідно більш детально зупинитися на конструкції мішеней, так як до них існують суперечливі вимоги. Мішені повинні бути достатньо захищені,

щоб уникнути їх пошкодження під час маніпуляцій в камері, і, в той же час, вони повинні мати мінімальну вагу, щоб можна було реалізувати найбільшу чутливість ваг при зважуванні конденсату. Тому в якості мішені використовується диск з алюмінієвої фольги діаметром 21,5 мм, товщиною близько 20 мкм (маса такого диска близько 15 мг), розміщений в касеті з нержавіючої сталі (рис. 2.3, б). Зверху диск притискається рамкою. Зважування мішеней проводиться на ультрамікроаналітичних терезах типу ВЛУ-100, що мають високу чутливість ($4,4 \cdot 10^{-7}$ г).

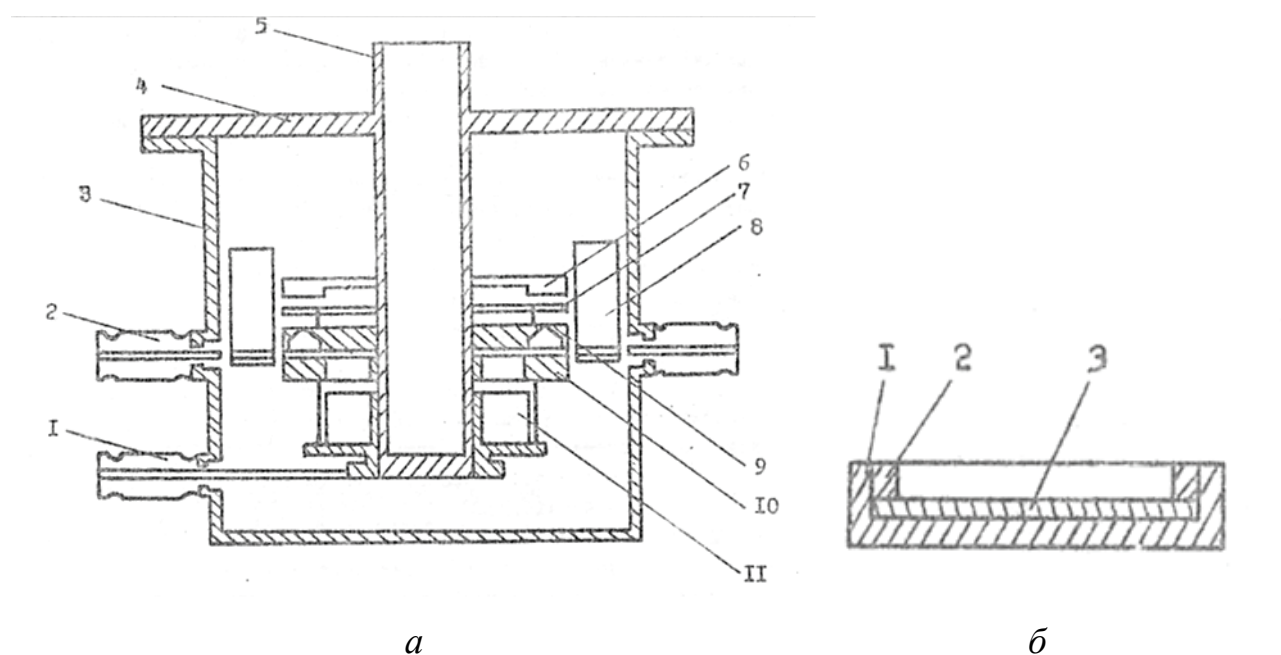


Рис. 2.3. Загальна схема вимірювальної камери (а): 1 – ввід переміщення зразків; 2 – ввід зміни підкладинок; 3 – корпус камери; 4 – монтажний фланець; 5 – ємність для азоту; 6 – електронна гармата; 7 – система кріплення зразка; 8 – контейнер з чистими підкладинками; 9 – охолоджувальна діафрагма; 10 – охолоджувальна пластина для розміщення підкладинки під час експерименту; 11 – контейнер для підкладинок з конденсатом; та конструкція підкладинки (б): 1 – касета; 2 – притисна рамка; 3 – мішень.

Істотним джерелом похибок може бути зміна ваги мішені під час знегажування. Щоб виключити такі похибки перед дослідом мішені піддавали всім операціям, які вимагаються для роботи в надвисокому вакуумі, включаючи електрополірування.

Для стабілізації маси мішені знегажувалися у надвисокому вакуумі за температури 450°C. При цьому звичайна втрата маси становила $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ г. Після одноразового тривалого прогріву (близько 6 годин) маса мішеней стабілізувалась і не змінювалась при повторних прогрівах. Як показали контрольні досліди, маса мішеней після такої обробки не змінювалась протягом тривалого часу на повітрі. Проте, в кожному досліді є кілька мішеней-еталонів, що проходять всі операції, передбачені експериментом (без напорошення на них). У всіх випадках зміна маси контрольних мішеней була в межах точності зважування.

2.4 Нагрівання зразків, стабілізація температури та її вимірювання

При високотемпературних дослідженнях одними з основних чинників, що впливають на точність вимірювання температурно-залежних параметрів досліджуваних матеріалів, є способи нагріву і стабілізації температури.

Описана нижче схема нагріву і стабілізації температури, спеціально розроблена для вивчення випаровування металів і сплавів [50], дозволяє впродовж тривалого часу (кілька годин) підтримувати постійну температуру 800–3200°C.

При нагріванні електронним бомбардуванням стабілізація напруги накалу катода і прискорюючої напруги в багатьох випадках недостатньо ефективна, тоді як стабілізація струму емісії катода гармати більш надійно забезпечує сталість температури зразка. Цей принцип використаний в схемах стабілізації струму емісії катодів рентгенівських трубок [90], а також катодів іонних джерел мас-спектрометрів [116]. Однак зазначені пристрої дозволяють підтримувати струм емісії лише до 5 мА. На відміну від них стабілізатор струму емісії катода електричної гармати дозволяє стабілізувати струм емісії від 10 до 300 мА. У схемі порівнюються опорна напруга, що задається стабілізатором і напруга, створювана струмом емісії на вимірювальному опорі. При зміні встановленого струму емісії сигнал розбалансу через УПС і виконавчий елемент приводить схему в рівновагу.

При виході за верхню межу стабілізації струму емісії на опорі відбувається додаткове падіння напруги, яке за допомогою стабілізатора і реле відключає джерело високої напруги, оберігаючи таким чином випробуваний зразок від перегріву. Стабілізатор забезпечує напругу розжарювання від 0 до 10 В при струмі розжарювання до 30 А. Передбачено ступінчасте і плавне регулювання емісії на кожній з фіксованих сходинок в межах $\pm 20\%$ від встановленого значення.

Стабілізатор використовувався для живлення спеціально сконструйованої електронної гармати, призначеної для нагріву плоских зразків (рис. 2.4). В якості катода гармати виступає вольфрамовий дріт діаметром 0,35 мм у вигляді спіралі типу «равлик». Параметри катода електронної гармати наступні: струм напруження 10–11 А, струм емісії ~ 200 мА (струм насичення). Розрахунковий ресурс катода за цих параметрів становить більше як 1000 годин [117].

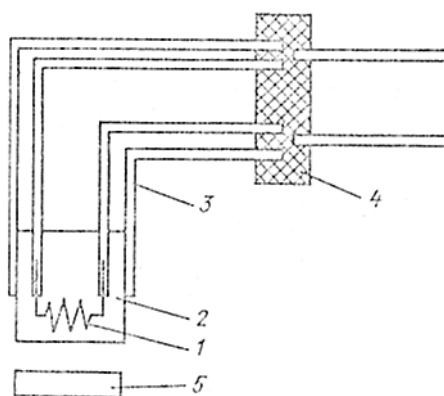


Рис. 2.4. Схема електронної гармати для нагріву плоских зразків: 1 – катод, 2 – екран, 3 – молібденові вводи, 4 – ізолятор, 5 – зразок.

Всі елементи гармати змонтовані на молібденових вводах діаметром 1 мм. Фокусуючий циліндр виготовлено з танталової фольги товщиною 0,1 мм.

Гармата сконструйована таким чином, що ізолятор екранований від розігріву і запорошення металом, що випаровується.

Високовольтне джерело живлення забезпечує напругу до 2000 В. Потужність, споживана електронною гарматою, дорівнює близько 600 Вт. Система нагріву і стабілізації температури була випробувана на зразках з вольфраму. Зразки діаметром 10 мм і товщиною 2,5 мм закріплювалися на

танталові тримачі за допомогою розтяжок з вольфраму на відстані 3–4 мм від гармати.

Температура вимірювалася за допомогою оптичного мікропірометра ВИМП-015 (з відносною похибкою $\pm 0,5\%$, що визначається класом пірометра) і перебувала в межах точності приладу протягом кількох годин.

У процесі тривалої експлуатації система нагрівання і стабілізації температури зразків показала високу надійність в діапазоні температур від 800 до 3200°C. Вимірювання температури при високотемпературних дослідженнях, як відомо, пов'язано з рядом експериментальних труднощів. Застосування деяких конструктивних і методичних особливостей дозволило звести до мінімуму похибку у визначенні температури досліджуваних об'єктів. Температура зразка вимірювалася через оглядові вікна за допомогою мікропірометрів типу ОМП-043 і ВИМП-015 з похибкою $\pm 0,5\%$.

При високотемпературних дослідженнях істотним джерелом помилок також є запорошення оглядових вікон металом, що випаровується. При цьому на результати пірометрії впливають плівки такої товщини, яку важко помітити візуально під час досліду.

Для захисту оглядових вікон від запорошення застосовувалися магнітомеханічні шторки, які закривали вікна під час експерименту і відкривалися тільки для пірометрії.

Що стосується самих оглядових вікон, спеціальні дослідження показали, що вони не вносять помітної похибки при визначенні температури. Для визначення похибки, пов'язаної з поглинанням вікон, вимірювалася температура вольфрамової нитки розжарення з вікном і без нього в діапазоні температур 1000–3000°C. Було встановлено, що похибка у вимірюванні температури знаходиться в межах похибки використовуваного мікропірометра.

Для визначення істинної температури зразка імітувалося випромінювання абсолютно чорного тіла, для чого в зразку електроіскровим способом пробивався отвір діаметром 0,3–0,4 мм і глибиною 4–5 мм. Температура вимірювалася за випромінюванням отвору і контролювалася за температурою поверхні зразка, якщо був відомий коефіцієнт випромінювальної здатності

досліджуваного матеріалу.

Необхідно відзначити, що без описаних вище пересторог отримати надійні дані з швидкості випаровування при використанні даної методики неможливо.

2.5 Схеми експерименту і розрахункові формули

У даній роботі використовувався один з різновидів диференційного методу Ленгмюра — метод визначення тиску пари за швидкістю її витікання через діафрагму [90].

Суть методу полягає у визначенні частки випарованої речовини, що пройшла через діафрагму. При розрахунку тиску пари за кількістю речовини, сконденсованої на мішені, передбачається, що швидкість випаровування за даної температури постійна по всьому диску ефективного радіуса. Центри джерела і діафрагми розташовуються на одній нормалі, діафрагма вважається нескінченно тонкою. Також не відбувається розсіювання за рахунок зіткнень атомів, що випаровуються, і зворотне відбиття випаровуваних атомів від поверхні діафрагми і мішені. Остання умова передбачає, що коефіцієнт конденсації дорівнює одиниці, що забезпечується охолодженням підкладки і діафрагми рідким азотом.

Як видно зі схеми експерименту (рис. 2.5), джерело, діафрагма і мішень розташовані таким чином, що діафрагма «вирізає» середню частину зразка, де температура найбільш стабільна і однакова по всій поверхні, і, таким чином, дозволяє уникнути крайових ефектів, а також виключити вплив випаровування матеріалів конструкції кріплення зразка на результати вимірювань.

Розрахунок ведеться за формулою:

$$P = \frac{G}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (2.1)$$

де P – тиск пари; G – швидкість випаровування; M – молекулярна маса пари; R – газова стала; T – абсолютна температура; α – коефіцієнт Ленгмюра.

У випадку використовуваної методики формула (2.1) виглядає наступним

чином:

$$P = k \frac{\Delta m}{St} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (2.2)$$

де Δm – маса речовини, що сконденсувалася на мішені; S – площа зразка ефективного діаметра; t – час випаровування; k – коефіцієнт, що залежить від взаємного розташування зразка, діафрагми і мішені. Коефіцієнт Ленгмюра вважається рівним одиниці [102].

Необхідно зауважити, що коефіцієнт k залежить тільки від геометрії досліду і не залежить від природи досліджуваних речовин [81, 118].

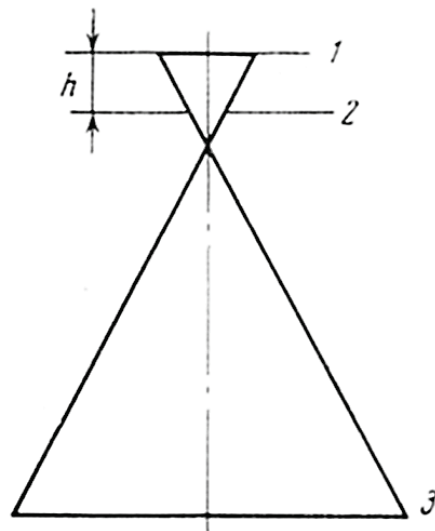


Рис. 2.5. Взаємне розташування зразка (1), діафрагми (2) та мішені (3).

Точний розрахунок коефіцієнта k пов'язаний з певними труднощами. Наведений для нього в роботі [90] вираз не зовсім точний і розрахунки, виконані за цією формулою, дають завищені результати. Тому коефіцієнт k був визначений експериментально. При цьому використовувалися результати роботи [116], де вирішено задачу про визначення частки випромінювання, що потрапляє на круглу мішень від круглого джерела.

Частка випромінювання Ω , що потрапила на мішень, дається виразом [116]:

$$\Omega = \frac{N}{N_0}, \quad (2.3)$$

де N_0 – випромінювання джерела в усьому куті 4π ; N – випромінювання, що потрапило на мішень.

Для тілесного кута 2π вираз для Ω при $\frac{S}{m} \ll 1$, де S – радіус джерела, а m – радіус мішені, виглядає наступним чином:

$$\Omega = \frac{m^2}{S^2} \left\{ 1 - \frac{h}{Rm} - \frac{3}{8} \frac{hm^2S^2}{Rm^3Rm^2} - \frac{5}{64} \frac{hm^2S^4}{Rm^3Rm^4} \left(3 - 7 \frac{h^2}{Rm^2} \right) - \dots \right\}, \quad (2.4)$$

де $Rm = \sqrt{h^2 + m^2}$; R – відстань між джерелом і мішенню; $\frac{S}{m} \ll 1$, тобто розміри джерела менше розміру мішені.

Таким чином, провівши ряд експериментів з одним і тим самим об'єктом для двох положень діафрагми (коли відстань між діафрагмою і зразком дорівнює нулю і коли вона відмінна від нуля) можна визначити коефіцієнт k .

2.6 Апробація методики і визначення геометричного коефіцієнта

Випробування методики було проведено на чистих металах, для яких є достатньо надійні дані по параметрах випаровування. Для цієї мети використовувалося срібло, яке найчастіше застосовується в якості еталону для аналогічних методик і залізо, параметри якого необхідні були також для подальших досліджень.

Коефіцієнт k визначався на зразках карбонільного заліза класу А (рафінованого у водні) чистоти 99,98%. Попередні дослідження показали, що для отримання достовірних значень параметрів випаровуваності необхідний відпал за високих температур, що перевищують температури випробування. Мабуть, відмінність в швидкості випаровування, отримана для невідпаленого і відпаленого станів зразка, зумовлена забрудненнями і розчиненими в об'ємі зразка газами. Для отримання достовірних значень швидкості випаровування зразок заліза відпалювали за температури 1320°C протягом 3 годин і за температури 1420°C впродовж 0,5 години, після чого температура знижувалася для дослідження випаровування. При проведенні випробувань вакуум був не нижчий за $1 \cdot 10^{-9}$ торр.

Значення швидкості випаровування і тиску пари заліза були отримані в інтервалі температур $1060\text{--}1375^\circ\text{C}$. Залежність тиску пари заліза від температури, отриману в наших експериментах, наведено на рис. 2.6. Для

розрахунку використовувалася формула (2.1). Експериментальні дані, оброблені методом найменших квадратів, виражаються рівнянням:

$$\lg P = 10,95 - \frac{21700}{T}. \quad (2.5)$$

Теплота випаровування для даного інтервалу температур $\Delta H_T^\circ = 99 \pm 1$ ккал/моль. Ці дані співпадають з літературними даними [119], які, як вказує Ак. Н. Несмеянов [81], є найбільш надійними.

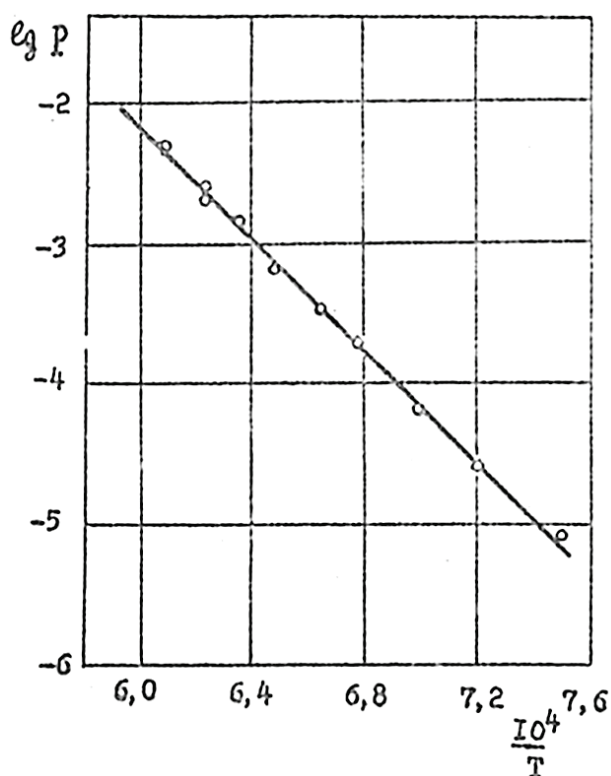


Рис. 2.6. Експериментальні дані з тиску пари заліза.

Наступні експерименти проводилися в тих самих умовах, з тим самим зразком заліза, але з діафрагмою, розміщеною на відстані 3 мм від зразка. Відстань від мішені до діафрагми дорівнювала 20 мм, діаметр отвору в діафрагмі – 2 мм, ефективний діаметр випаровуваної поверхні – 5,3 мм, діаметр мішені – 20 мм.

З порівняння отриманих в обох експериментах результатів було визначено коефіцієнт k , що дорівнює 36,6.

Після визначення коефіцієнта k дослідним шляхом, формула для розрахунку тиску пари набуває вигляду:

$$P = 36,6 \frac{\Delta m}{St} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (2.6)$$

З урахуванням постійних фізичних величин і за даної геометрії експерименту формулі можна надати зручний для практичного застосування вигляд:

$$P = 2,85 \cdot 10^3 \frac{\Delta m}{t} \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (2.7)$$

Використовуючи формулу (2.7), можна розрахувати швидкість випаровування:

$$G = \frac{\Delta m}{St} = \frac{P}{17,14} \sqrt{\frac{M}{T}}. \quad (2.8)$$

Висновки за розділом

1. Сконструйовано і виготовлено спеціальну надвисоковакуумну установку (граничний тиск $1 \cdot 10^{-12}$ торр) з безмасляними засобами відкачки, що дозволяє проводити мас-спектрометричні дослідження залишкових газів і газовиділень зразків.

2. Розроблено і виготовлено високоефективну систему стабілізації нагріву зразків, що дозволяє за допомогою електронного бомбардування досягати температури 3200°C і підтримувати її в процесі вимірювань з точністю, не менше за 0,5%, а також надійну методику визначення температури.

3. Розроблено методику вивчення процесів випаровування тугоплавких металів методом Ленгмюра (випаровуванням з відкритої поверхні). Тісний збіг отриманих результатів по тиску пари заліза з літературними даними свідчить про надійність розробленої методики.

4. Розроблено методику знеуглецювання тугоплавких металів відпалом в атмосфері кисню (10^{-6} торр).

5. Для вивчення процесів випаровування перехідних металів застосовано мас-спектрометричну методику та метод зважування мішеней.

6. Структурні дослідження проводили за допомогою рентгенівської установки ДРОН-1 з монохроматичним випромінюванням Мо і монохроматором з кристала LiF, а електронні властивості вивчали шляхом вимірювання та аналізу кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ) на установці УА-64, що реалізує метод позитронної спектроскопії.

Розділ 3 ВПЛИВ ДОМІШОК ВТІЛЕННЯ НА СУБЛІМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОЛІБДЕНУ, РЕНІЮ, ІРИДІЮ ТА ОСМІЮ

3.1 Випаровування моно- та полікристалічного молібдену

Для вивчення впливу домішок на параметри випаровування молібдену було проведено дослідження випаровуваності монокристалів молібдену в умовах надвисокого вакууму.

Дослідження проводилися на монокристалах молібдену з відхиленням досліджуваної поверхні від площини (110) не більше ніж на $\pm 5^\circ$. Робоча поверхня зразків ретельно шліфувалась і полірувалась.

Для вимірювання пружності пари молібдену використовувався один з варіантів диференціального метода Ленгмюра [90].

Забруднення на поверхні і в об'ємі досліджуваних зразків виключалися за допомогою високотемпературного відпалу безпосередньо перед експериментом. Без такої обробки результати експерименту спотворюються (рис. 3.1). Стабільні значення пружності пари молібдену отримано після відпалу за температури 2400°C протягом 1 год. За більш низьких температур час відпалу значно збільшувався. Час експозиції при дослідженні випаровування, як правило, порівняно невеликий (істотно менше, ніж потрібно для очищення об'єкту дослідження), що призводить до більш високих значень швидкості випаровування. Дійсно, дослідження показали, що відпал за температур близько $2100\text{--}2300^\circ\text{C}$ протягом декількох годин не призводив до ефективного очищення зразків, тому отримані швидкості випаровування були істотно вищі, ніж наведені на рис. 3.1.

Цілком ймовірно, параметри відпалу для кожного конкретного матеріалу різні й залежать від типу і кількості домішок.

Необхідно відзначити, що розчинені гази можуть мати визначальний вплив на результати досліджень, оскільки при нагріванні зразка (і пов'язаних з ним конструкцій) створюють власну "атмосферу". Гази, розчинені в досліджуваних об'єктах, при нагріванні зразків вступають в реакцію з

поверхневими атомами, що позначається на швидкості випаровування. Склад залишкової атмосфери і склад газовиділень з елементів конструкції важливі в експерименті, так як, з одного боку, дозволяють виключати помилки, пов'язані з обговорюваними вище процесами, а з іншого — точно відтворювати умови експерименту. При цьому слід мати на увазі, що потоки активних газів на поверхню зразка (як ззовні, так і всередині) повинні бути значно менші за потік атомів матеріалу випаровуваної речовини, що досягається зниженням тиску в системі нижче рівня $1 \cdot 10^{-8}$ торр і ретельним знегажуванням об'єкта дослідження.

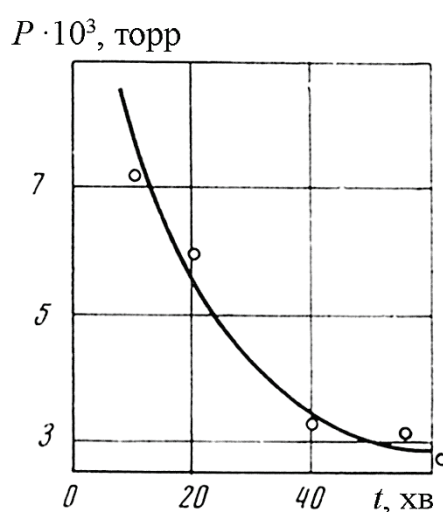


Рис. 3.1. Залежність тиску пари молибдену від часу відпалу за температури $T = 2400^\circ\text{C}$.

У переважній же більшості робіт з дослідження випаровування вказується лише загальний тиск залишкових газів, хоча відомі спроби [91] врахувати склад газів. Щоправда, і в зазначеній роботі склад залишкової атмосфери був досить складним, а загальний тиск значним, що не дозволяло повністю контролювати вплив розчинених газів.

Вакуумна система і засоби відкачування, використані в даній дисертаційній роботі, дозволили отримати дуже чисті умови. Сумарний тиск залишкових газів (рис. 3.2, а) визначався, в основному, воднем, аргонем і незначною кількістю — 28 ваг.% (N_2^+ , CO^+). Газовиділення електронної гармати було зведено до мінімуму шляхом тривалого тренування і, як видно з рис. 3.2, б, спектр газів незначно відрізнявся від початкового. Елементи кріплення зразка

виділяли незначну кількість газів.

При нагріванні молібдену відбувалося значне газовиділення (рис. 3.2, в). Подальший відпал зразка призводив до значного зменшення тиску активних газів (рис. 3.2, г, д) і при цьому тиску вони вже не мали помітного впливу на випаровування.

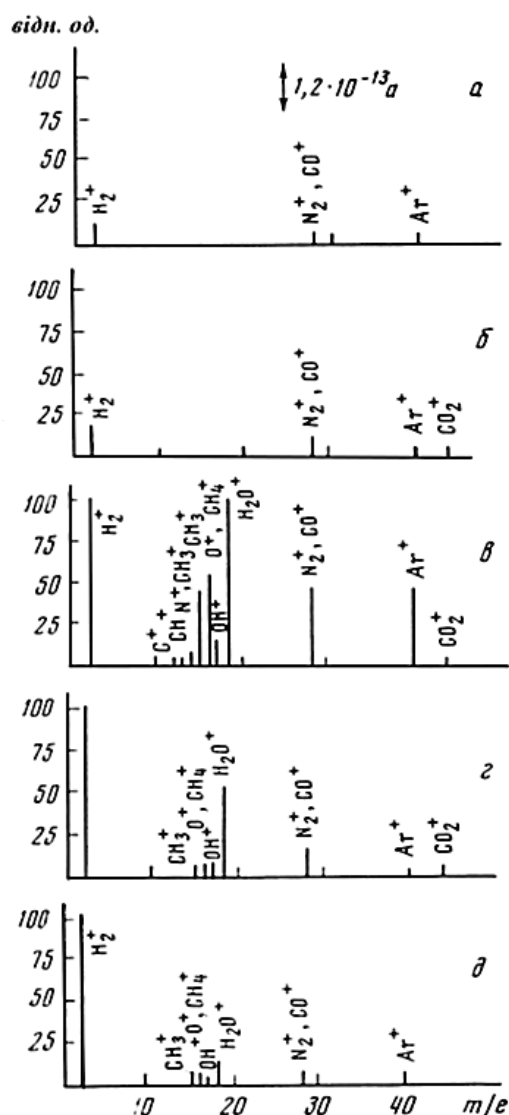


Рис. 3.2. Спектри залишкових газів у вимірювальній камері: *а* – без нагріву зразка, $P=4 \cdot 10^{-11}$ торр; *б* – за ввімкненої гармати, $P=1 \cdot 10^{-9}$ торр; *в* – при нагріві зразка до 2400°C , $P=3 \cdot 10^{-8}$ торр; *г* – через 30 хв. після прогріву, $P=1 \cdot 10^{-8}$ торр; *д* – через 60 хв. після прогріву, $P=6 \cdot 10^{-9}$ торр.

Тиск пари молібдену після відпалу при 2400°C протягом однієї години вимірювали в інтервалі $2020\text{--}2400^{\circ}\text{C}$. Результати вимірювань представлено на рис. 3.3 і в табл. 3.1.

Оброблені методом найменших квадратів результати вимірювань тиску пари молібдену виражаються рівнянням:

$$\lg P = 9,41 - \frac{31900}{T}. \quad (3.1)$$

Теплота випаровування для даного інтервалу температур становить 146 ккал/моль.

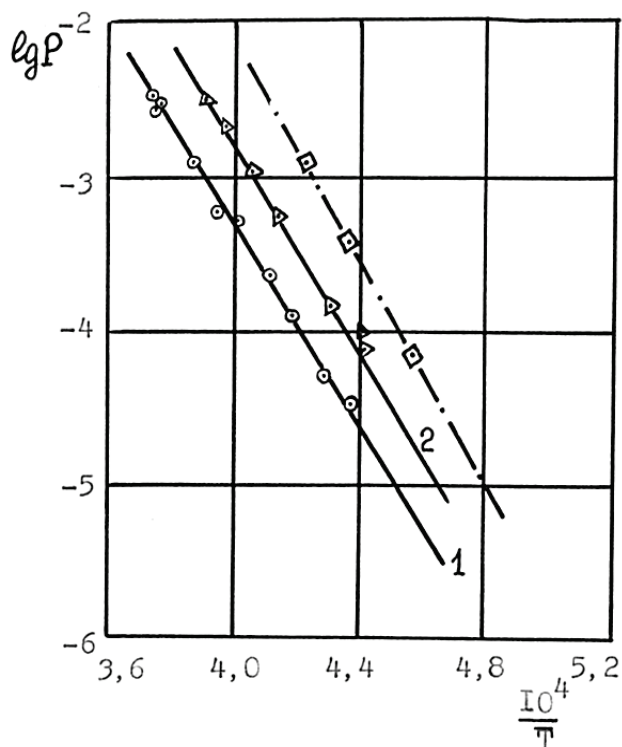


Рис. 3.3. Залежність тиску пари молібдену від оберненої температури: ○ – експериментальні дані для зразка після відпалу; Δ – для зразка без попереднього відпалу; □ – для полікристалічного зразка.

Для з'ясування впливу адсорбованих і розчинених газів на випаровування проводилися такі експерименти: зразки монокристала молібдену ретельно знегажувались шляхом прогріву при 2400°C протягом 2 годин в умовах надвисокого вакууму, а потім витримувались на повітрі за кімнатної температури. Отримані значення пружності пари, як видно з рис. 3.4, збільшувалися в кілька разів у порівнянні зі значеннями для зразків, відпалених безпосередньо перед експериментом.

Таблиця 3.1. Швидкості випаровування і тиск пари молібдену

№	$T^{\circ}\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$G \cdot 10^7, \text{г/см}^2\text{с}$	$P \cdot 10^5$
1	2400	930	110,7	361,0	326,0
2	2400	600	67,93	343,0	310,0
3	2400	360	35,29	297,0	269,0
4	2320	330	28,23	142,0	127,0
5	2270	660	26,03	65,5	57,7
6	2240	210	7,499	59,3	52,0
7	2170	780	12,35	26,3	22,7
8	2120	870	7,94	15,2	13,0
9	2070	1110	3,97	5,94	5,03
10	2020	900	2,205	4,07	3,41

Результати вимірювання тиску пари для молібдену, що не піддавався знегажуванню, оброблені методом найменших квадратів, виражаються рівнянням:

$$\lg P = 10,89 - \frac{34200}{T}. \quad (3.2)$$

Теплота випаровування Мо для даного інтервалу температур становить 156 ккал/моль.

Вплив на випаровування «власної» атмосфери об'єктів підтверджується також даними роботи [102], де було проведено вивчення випаровування ряду металів з відкритої поверхні і в ефузійних камерах в залежності від тиску залишкових газів. В ефузійних камерах пружність пари виходила вищою, що пов'язано з наявністю в камерах залишкової атмосфери. І хоча дослідження проводили в вакуумі $8 \cdot 10^{-7}$ торр, результати отримано такі ж самі, як і для випаровування з відкритої поверхні в вакуумі $1\text{--}3 \cdot 10^{-6}$ торр.

В рамках даного дослідження були проведені також експерименти з полікристалічним молібденом, отриманим шляхом електроннопроменевої

переплавки молибденового порошку високої чистоти у вакуумі $5 \cdot 10^{-5}$ торр. Чистота такого молибдену була значно нижчою, ніж у монокристалічного, оскільки тиск пари полікристалічного молибдену виявився набагато вищим, ніж у монокристалічного, що пояснюється великою кількістю забруднень. У той же час, суттєвої різниці у величинах теплоти сублімації не спостерігалось.

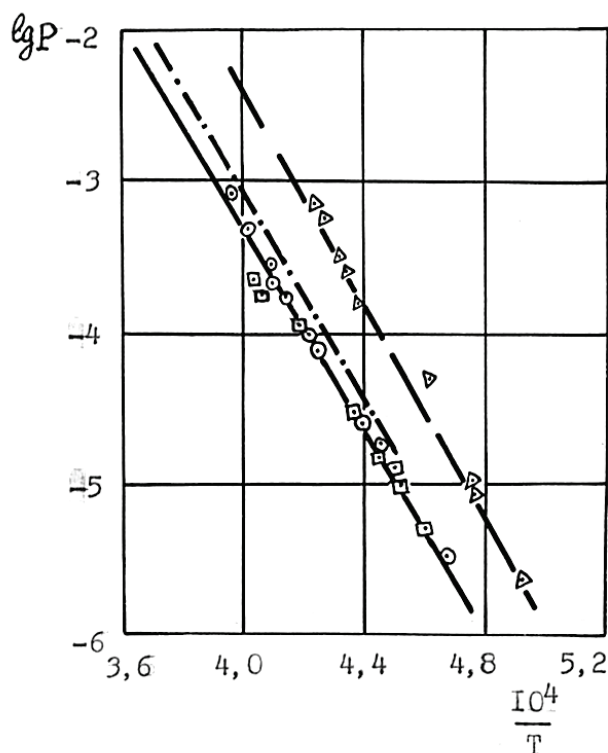


Рис. 3.4. Дані по тиску пари молибдену, наведені в роботах [80, 81, 92, 122 - 124]: ○ – дані роботи [92]; Δ – роботи [122]; □ – роботи [124].

З даними роботи (рис. 3.3) тісно збігаються розрахункові значення пружності парів молибдену [81] і експериментальні дані роботи [92] (рис. 3.4).

Якщо поверхня зразка піддається впливу залишкової атмосфери складного складу, то має спостерігатися зміна швидкості випаровування і енергії сублімації, оскільки, окрім молибдену, буде відбуватися випаровування молекул продуктів його взаємодії з залишковими газами. Тому результати, отримані в установках із застосуванням паромасляних насосів, вельми важко піддаються аналізу через складність, а подекуди і неможливість, врахування характеру взаємодії за складом залишкової атмосфери з поверхнею досліджуваного зразка. Як правило, в зазначених умовах виходять завищеними

значення як теплоти, так і швидкості випаровування. Тому стає зрозумілою відмінність результатів робіт [80, 122-124] і отриманих нами даних.

Про забруднення поверхні свідчать вимірювання випромінювальної здатності [124], що виявилася на 10–15% вищою за табличні значення. Вплив тиску залишкових газів на параметри випаровування молібдену підтверджується дослідженнями, проведеними в роботі [102]. Порівняння даних роботи [102] зі швидкостями випаровування, отриманими в роботі [94] і нами, показує, що дані [102] дещо завищені. Роботи [78, 123] є найбільш ранніми і, незважаючи на ретельність проведених в них досліджень, отримані значення пружності пари молібдену суттєво відрізняються від наведених в більш пізніх роботах і відносяться до молібдену зі значною кількістю домішок.

3.2 Сублімаційні властивості монокристалів ренію

В даній роботі ставилося завдання вивчити вплив домішок на сублімаційні властивості монокристалів ренію. Окрім того, дані за параметрами сублімації ренію представляють самостійний інтерес, так як в літературі відсутні надійні відомості по тиску його насиченої пари.

В роботі використано монокристали ренію, отримані методом безтигельного зонного плавлення на зародку орієнтації [0001] із застосуванням хімічних та фізичних методів для їх подальшого очищення від домішок [125]. З монокристалів діаметром близько 8 мм електроіскровим способом вирізалися плоскі зразки з розмірами $8 \times 8 \times 2$ мм, поверхні яких були паралельні кристалографічним площинам (0001) і $(01\bar{1}0)$. Точність виведення кристалографічних площин 10–20'. Для видалення деформованого електроіскровою різкою шару за допомогою електрополірування знімався шар близько 150 мкм для площин $(01\bar{1}0)$ і 250 мкм для площин (0001). Контроль чистоти монокристалів здійснювався вимірюванням відносного залишкового опору ($R_{\text{зал}} = R_{298\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$), а кількісне визначення домішок проводилося мас-спектрометричним та хімічним методами аналізу (табл. 3.2).

Вивчення сублімації проводилося в інтервалі температур 2630–3030°C.

Для видалення газових і легколетких домішок зразки відпалювали за температури 3030°C протягом кількох годин.

Таблиця 3.2. Вміст основних домішок в монокристалах Re різної чистоти після 2 год відпалу при 2700°C.

Домішки заміщення і втілення	$R_{\text{зал}}=600$	$R_{\text{зал}}=8000$
Al	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Mo	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Si	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ta	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
C	$\sim 1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-3}$
N ₂ , H ₂	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$
O ₂	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$

Значення параметрів сублімації для граней (0001) монокристалів ренію, отримані в інтервалі температур 2630–3030°C, істотно розрізняються. Швидкості сублімації (тиску пари) для базисної площини монокристала з $R_{\text{зал}} = 600$ більші ніж для монокристала з $R_{\text{зал}} = 8000$ (рис. 3.5). Деяка відмінність в параметрах сублімації є також для граней (01 $\bar{1}$ 0), але величина її менша, ніж для граней (0001). Швидкості сублімації для призматичної площини більш чистого монокристала вищі, ніж для монокристала меншої чистоти.

Порівняння результатів, отриманих для двох основних кристалографічних площин монокристалів ренію, показує, що швидкість сублімації зі збільшенням чистоти металу для грані (0001) помітно зменшується, а для грані (01 $\bar{1}$ 0) вона трохи збільшується. Зіставлення параметрів сублімації граней (0001) і (01 $\bar{1}$ 0) одного і того ж монокристалу показує наявність анізотропії сублімаційних властивостей монокристалів

ренію. Для монокристалів з $R_{зал.}=600$ відмінність в швидкостях сублімації для різних граней невелика (рис. 3.5, а), вона стає помітною за високих температур, де швидкості сублімації для грані $(01\bar{1}0)$ більші, ніж для грані (0001) . Істотна відмінність в швидкості сублімації для різних граней отримана для монокристала з $R_{зал.}=8000$ (див. рис.3.5, б). Швидкість сублімації з грані $(01\bar{1}0)$ в кілька разів більша, ніж з грані (0001) .

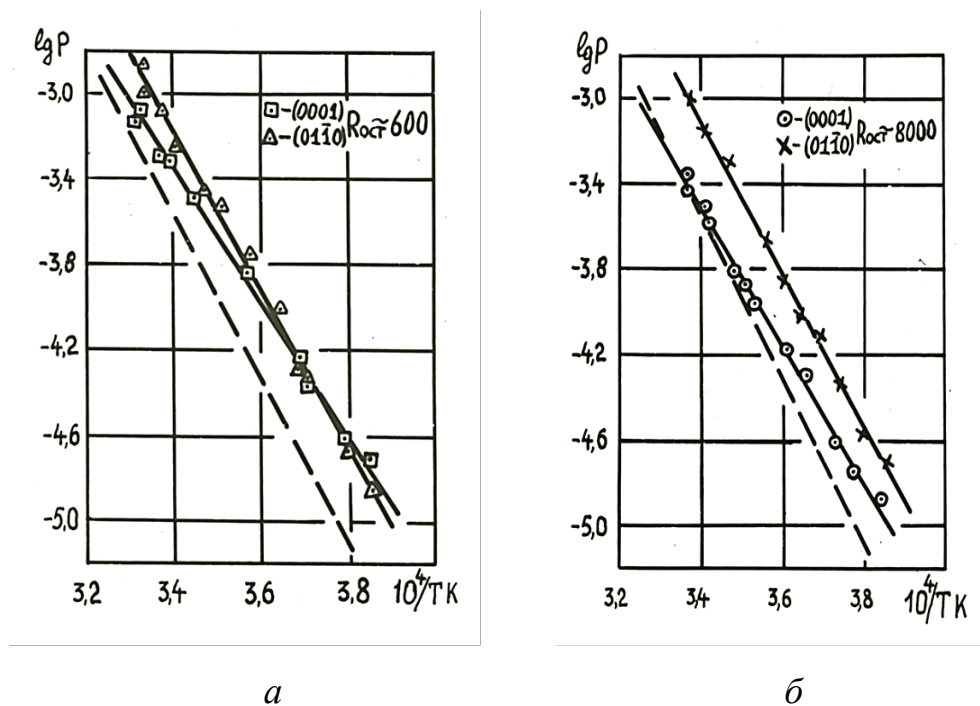


Рис. 3.5. Вплив орієнтації на температурну залежність тиску пари монокристалів Re з $R_{зал.} = 600$ (а) та 8000 (б) (пунктир – розрахунок).

Досліджені монокристали ренію в початковому стані відрізняються вмістом деяких металевих домішок і домішок втілення (табл. 3.2). Що стосується домішок заміщення (Al, Cu), вони мають набагато більші швидкості сублімації, ніж основа, тому видаляються в значній мірі в процесі попереднього відпалу. Крім того, при цьому видаляються також домішки втілення H, N, O, що контролюється мас-спектрометрично. Високотемпературним відпалом вуглець з тугоплавких металів видаляється в основному у вигляді газоутворюючих сполук (CO , CO_2 , C_nH_m) [126]. Однак, внесок цих реакцій в умовах надвисокого вакууму і внаслідок малого вмісту O і H в монокристалах ренію незначний. Таким чином, після відпалу за температури близько 3030°C протягом декількох годин зразки різних монокристалів розрізнялися, головним

чином, вмістом домішок вуглецю. Так як процес сублімації відбувається з поверхні кристала, сублімаційні властивості визначаються, в першу чергу, станом поверхні за високих температур.

Відомо [63, 127], що вуглець може накопичуватися на поверхні ренію і його поверхнева концентрація при цьому перевищує об'ємну в кілька разів (на порядок). Таким чином, за високих температур відбувається перерозподіл домішок, зокрема вуглецю, між поверхнею і об'ємом кристала, що безсумнівно впливає на параметри сублімації. Тому, в разі об'єктів, що містять домішки, теплота сублімації (ΔH_T) є деякою «ефективною» теплотою сублімації, що характеризує не тільки величину енергії міжатомного зв'язку, а й відображає зміну концентрації домішок. Таким чином, величини ΔH_T (табл. 3.3) можуть тільки якісно характеризувати високотемпературні властивості матеріалу. Результати вимірювання теплоти сублімації (табл.3.3) показують, що зі збільшенням концентрації вуглецю в монокристалі ренію теплота сублімації для грані (0001) зменшується. Цей результат корелює з даними, отриманими для монокристалів вольфраму [57], де ΔH_T зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю.

Таблиця 3.3. Вплив чистоти монокристалів Re на теплоту сублімації основних кристалографічних площин.

$R_{\text{зал}}$	Орієнтація зразків	Теплота сублімації ΔH (ккал/моль)
600	(0001)	142±1
	(01 $\bar{1}$ 0)	170±1
8000	(0001)	151±1
	(01 $\bar{1}$ 0)	165±1

Зі зміною чистоти монокристалів ренію величина ΔH_T для площин (0001) змінюється значно сильніше, ніж для площин (01 $\bar{1}$ 0), що може опосередковано свідчити про анізотропію розподілу вуглецю відносно зазначених граней.

Анізотропний розподіл домішок на гранях (0001) і (01 $\bar{1}$ 0) може бути пов'язаний з різними адсорбційними властивостями цих граней, що за високих

температур може призвести до різних концентрацій вуглецю на поверхні граней. Крім того, розподіл вуглецю в ґратці ренію може призводити до анізотропії взаємодії атомів ренію і вуглецю (як і в разі вольфраму з вуглецем [51]), що має призводити до різних параметрів міжатомної взаємодії. На користь твердження щодо анізотропії може виступати й те, що на монокристалах ренію спостерігається анізотропія мікротвердості [128], величина якої залежить від чистоти монокристала. При підвищенні чистоти монокристала мікротвердість базисної площини (0001) зменшується в порівнянні з призматичною (01 $\bar{1}$ 0), що пов'язується з анізотропним розподілом домішок в самому кристалі.

Ці результати корелюють з даними по сублімаційним властивостями, отриманими в даній роботі. На відміну від значень ΔH_T , для досліджених монокристалів більш точною характеристикою, що відображає величину межатомного зв'язку атомів, є швидкість сублімації. Тобто можна стверджувати, що посилення міжатомного зв'язку відповідає зменшенню швидкості сублімації і навпаки.

Залежність швидкості сублімації від чистоти різниться для різних граней. Так, для грані (0001) швидкість сублімації зі збільшенням концентрації домішок значно збільшується, а для грані (01 $\bar{1}$ 0) навпаки, дещо зменшується.

Порівняння різних граней однакових монокристалів ренію показує наявність анізотропії швидкості сублімації. В обох випадках швидкість сублімації з грані (01 $\bar{1}$ 0) більша, ніж з грані (0001) і з підвищенням температури ця різниця збільшується. Це може свідчити про перерозподіл домішок вуглецю за високих температур, в результаті якого відбувається посилення міжатомної взаємодії в ґратці ренію. Для більш чистого монокристала величина анізотропії більша, що може бути пов'язано з впливом домішок.

Таким чином, проведені дослідження показують істотний вплив домішок втілення на сублімаційні властивості монокристалів ренію.

3.3 Параметри випаровування полікристалічного іридію

Наявні у літературі розрахункові значення параметрів випаровування іридію [102, 107, 129] можуть різнитися на порядок величини. Тому необхідно було отримати надійні експериментальні дані по випаровуваності іридію. З цією метою було проведено дослідження полікристалічного іридію чистоти 99,78%. Тиск залишкових газів у вимірювальній вакуумній камері під час експериментів не перевищував $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па. Для видалення летючих домішок і газів перед вимірюванням зразок відпалювали протягом декількох годин при поступовому підвищенні температури до 2300°C . Умови одержання полікристалів іридію наведено в таблиці 3.4. У процесі відпалу видалення газових домішок реєструвалося за зміною мас-спектрів залишкових газів у вимірювальній камері, а видалення летючих домішок — за зміною швидкостей випаровування. Основними газовими домішками, що виділялися при цьому, були (в порядку зменшення інтенсивності піків) CO , CO_2 , CH_4 . Швидкості випаровування під час відпалу зменшувалися майже в 2 рази. Стабільних значень вони набували після 50 хв відпалу за температури 2300°C .

Таблиця 3.4. Умови одержання полікристалічних зразків іридію та теплоти сублимації ΔH .

№ зразка	Чистота порошку за сумою домішок (ваг. %)	Спосіб одержання (стан поверхні зразка)	ΔH (кДж/моль)	Розрахунок (кДж/моль)	Табличні (кДж/моль)
7	99,78 %.	Іридій полікристалічний відпалений ступінчасто за $T = 2300^{\circ}\text{C}$, 50 мин.	571	607	574 (табл. 5)
	-	Іридій після відпалу в кисні ($P = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Па) за $T = 1940^{\circ}\text{C}$, 15 годин, для видалення вуглецю з поверхні.	555	559 (вих. стан)	576 (табл. 6)

Експериментальні дані по випаровуванню іридію для зразка у вихідному стані наведено на рис. 3.6.

Отримані швидкості випаровування в дослідженому інтервалі температур 1940–2300°C для вихідного стану виявилися меншими від даних [102] більш ніж на порядок і в 2 рази менше, наведених в [130]. Слід зазначити, що ці результати, незважаючи на всю ретельність підготовки і очищення зразка, не можна вважати такими, що відносяться до повністю чистого іридію, оскільки в ньому містилася домішка вуглецю. Присутність вуглецю на поверхні вольфраму також створювала додатковий енергетичний бар'єр для випаровування атомів вольфраму, а для платини наявність великої кількості вуглецю на поверхні в деякому інтервалі температур призводила до повного блокування випаровування [129].

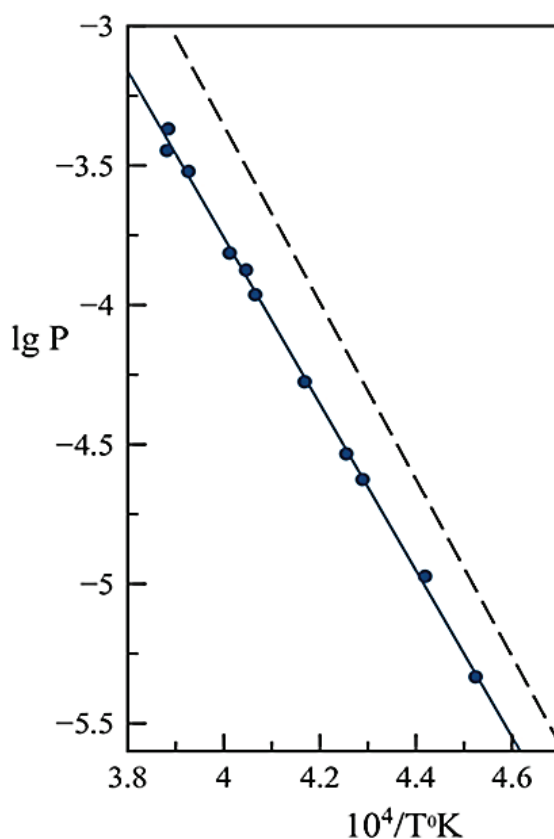


Рис. 3.6. Залежність тиску пари іридію від температури для вихідного стану: $\lg P = a(10^4/T + b)$; ● – експериментальні дані ($a = -2,98$, $b = 8$); --- – розрахунок ($a = -3,17$, $b = 9,33$).

Очищення поверхні зразка іридію від вуглецю полягало в тривалому (15 годин) прогріванні за температури 1940°C в атмосфері кисню при тиску $2,6 \cdot 10^{-4}$ Па. Для з'ясування ступеня зневуглицювання поверхні відпал проводився в кілька етапів. Після кожного етапу проводилися контрольні вимірювання

швидкостей випаровування в діапазоні 1900-2300°C.

Виявилося, що вже після 5 години відпалу швидкості випаровування істотно (на 40-50%) зросли. Стабільні і відтворювані значення були отримані після 15 годинного відпалу. Ці дані наведені на рис. 3.7.

Слід відзначити той факт, що, незважаючи на значне (приблизно в 2 рази) підвищення швидкості випаровування іридію після знеуглецювання, величина теплоти випаровування залишилася такою ж, як і для початкового стану. Мабуть, це слід пов'язати зі зменшенням ефективної площі випаровування за рахунок блокування випаровування вуглецем, тобто в місцях знаходження на поверхні вуглецю випаровування значно менше, ніж з тієї частини поверхні, яка вільна від вуглецю.

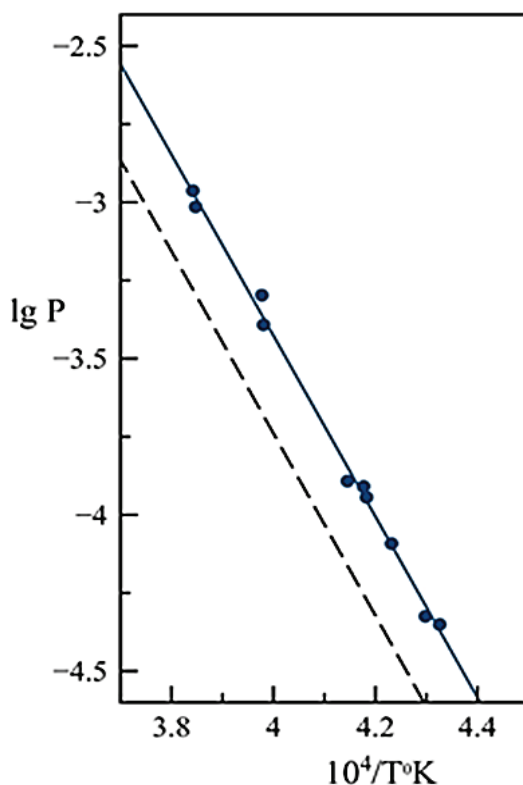


Рис. 3.7. Залежність тиску пари іридію від температури після знеуглецювання в O_2 : $\lg P = a(10^4/T + b)$; ● – експериментальні дані ($a = -2,90$, $b = 8,16$); - - - розрахунок ($a = -2,92$, $b = 7,92$).

3.4. Параметри випаровування полікристалів осмію

Осмій, як і іридій, застосовується для легування вольфраму з метою

поліпшення його характеристик. З точки зору термодинамічної стабільності катодних матеріалів сплави з добавками осмію мають бути більш стійкими до зміни властивостей, ніж сплави з іридію, через те, що осмій є більш тугоплавким металом і має значно нижчі швидкості випаровування в порівнянні з іридієм. Умови одержання полікристалів іридію наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Умови одержання полікристалічних зразків осмію та теплоти сублімації ΔH (кДж/моль).

№ зразка	Чистота порошку за сумою домішок (ваг. %)	Спосіб одержання (стан поверхні зразка)	ΔH Експеримент	ΔH Розрахунок
8	99,8 %	Осмій (полікристалічний, пресування і наступне спікання в вакуумі)	701	710
	-	Осмій після відпалу в кисні за $P=(1,3-4 \cdot 10^{-4} \text{ Па})$, 20 годин, для видалення вуглецю з поверхні	590	710

Для отримання надійних експериментальних даних по параметрах випаровування вивчався полікристалічний осмій, отриманий з порошку чистоти 99,8% пресуванням і наступним спіканням в вакуумі. Значення швидкостей випаровування отримано в інтервалі 2330–2630°C і наведено на рис. 3.8.

Отримані швидкості випаровування осмію, в 25 разів менше рекомендованих в [102] і дещо менше, пропонованих в [130].

Виявлений раніше вплив малих кількостей вуглецю на випаровування вольфраму і іридію дозволяв припустити і аналогічний вплив в разі осмію.

З метою вивчення цього ефекту проводився відпал осмію за температури 1200°C протягом 20 годин в атмосфері кисню $(1,3-4) \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. Результати вимірювань наведено на рис. 3.10. Швидкість випаровування і тиск насичених парів зросли в 1,5 рази в порівнянні з вихідним станом, проте значення теплоти

сублімації в обох випадках практично збіглися (701 і 590 кДж/моль) в межах похибки експерименту. Значення для зневуглицьованого стану осмію з вуглецем на поверхні близькі до даних (710 кДж/моль), отриманих в [130]. У порівнянні з іридієм, осмій має значно нижчі (на два порядки) значення швидкостей випаровування.

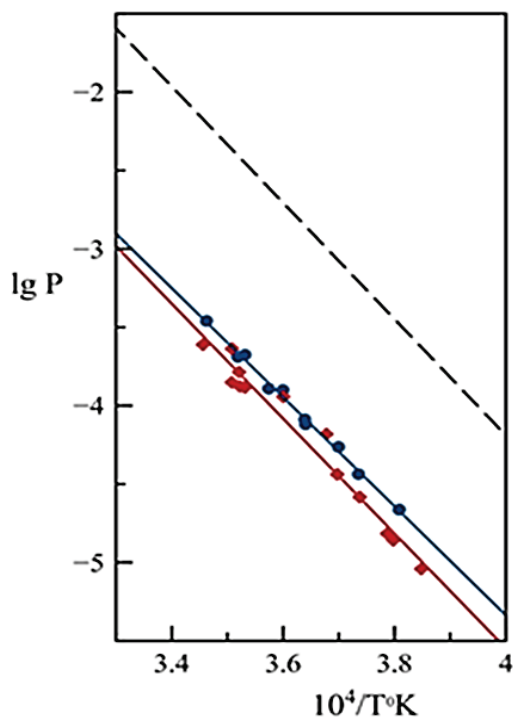


Рис. 3.8. Залежність тиску пари осмію від температури: $\lg P = a(10^4/T + b)$;
 ● – експериментальні дані після зневуглицювання ($a = -3,48$, $b = 8,57$);
 ♦ – експериментальні дані до обробки в O_2 ($a = -3,66$, $b = 9,1$); - - - – розрахунок ($a = -3,71$, $b = 10,64$).

Висновки за розділом

1. Встановлено режими знегажування зразків тугоплавких кристалів. Так, для монокристалічного молібдену визначено швидкість і теплоту (146 ккал/моль) випаровування в інтервалі температур 2020–2400°C.
2. Для полікристалічного молібдену спостерігаються значно вищі швидкості випаровування, ніж для монокристалічних зразків. При цьому суттєвої різниці в величинах теплоти сублімації не спостерігається.

3. Параметри сублімації (тиск пари, теплота сублімації) монокристалів ренію залежать від ступеню чистоти зразків. Основний вплив на сублімаційні властивості монокристалів ренію чинять домішки вуглецю. Виявлено наявність кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей основних граней монокристалів ренію.
4. Стабільні і відтворювані значення швидкості сублімації були отримані після 15 годинного відпалу за температури 1940°C в атмосфері кисню. Незважаючи на значне (приблизно в 2 рази) підвищення швидкості випаровування іридію після зневуглицювання, величина теплоти випаровування залишилася такою ж, як і для початкового стану. Присутність вуглецю на поверхні полікристалічного іридію створює додатковий енергетичний бар'єр для випаровування атомів іридію. Аналогічні результати одержано й для осмію.
5. Для досліджених кристалів з домішками величину міжатомного зв'язку більш точно характеризує не теплота, а швидкість сублімації — посилення міжатомного зв'язку відповідає зменшенню швидкості сублімації і навпаки.

Розділ 4 ВПЛИВ ВУГЛЕЦЮ НА СУБЛІМАЦІЙНІ ТА ІНШІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМУ

Вперше тиск пари твердого вольфраму експериментально визначив Ленгмюр [131]. Але, тим не менш, до початку цієї роботи були тільки три експериментальні та дві розрахункові роботи, аналіз яких проведено раніше [81]. Певну увагу привертає робота [140], в якій досліджено випаровування вольфраму за різних тисків залишкових газів у вакуумній системі в діапазоні тисків $2 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-7}$ торр і показано значний вплив таких умов на параметри його випаровування. Решта експериментальних робіт з вивчення випаровування вольфраму проводилася без урахування можливого впливу умов експериментів.

Вплив різного роду домішок, що містяться в зразках, в жодній з наявних робіт не враховувався. А такі дані, як випливає з результатів вивчення випаровування молібдену та інших металів (розділ 3), не можна вважати надійними. Крім того, до даної роботи вивчення випаровування монокристалів вольфраму взагалі не проводилося.

Такий стан, в основному, пояснюється значними експериментальними труднощами у зв'язку з відносно малою пружністю пари вольфраму і необхідністю роботи за дуже високих температур ($>3000^\circ\text{C}$). У зв'язку з цим особливої ваги набувають дослідження об'єктів підвищеної чистоти, якими є монокристали в умовах надвисокого вакууму, оскільки такі умови дозволяють очистити зразки від газових домішок і виключити вплив залишкової атмосфери. Обидва зазначені чинники викликають транспортні реакції, що призводить до спотворення результатів досліджень.

Переваги використання монокристалів в якості об'єктів дослідження полягають також в можливості вивчення випаровування зразків вольфраму з певною кристалографічною структурою поверхні, що дозволяє виявляти особливості досліджуваних процесів найбільш чітко. Що стосується домішок втілення, то для вольфраму, як і для всіх тугоплавких металів VI групи, найбільш характерною і важкоусувною домішкою є вуглець. Відомий вплив вуглецю на емісійні властивості вольфраму [24, 141]. Вплив вуглецю на

сублімаційні властивості вольфраму до даної роботи не вивчався.

В даному розділі наведено результати дослідження впливу малих домішок вуглецю на сублімаційні та електронні властивості, а також на атомну структуру монокристалів вольфраму. З метою отримання надійних експериментальних даних по параметрах випаровування вольфраму проводилися дослідження в умовах надвисокого вакууму.

Вплив вуглецю на сублімацію з основних кристалографічних граней вольфраму (100), (110) і (111) досліджено на монокристалах з вмістом вуглецю (10^{-2} – 10^{-3} ваг.%). Вивчалася можливість видалення вуглецю із зразків тривалим високотемпературним прогрівом, а також відпалом в атмосфері кисню. З метою виявлення можливої кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей вольфраму досліджувалася залежність теплоти і швидкості сублімації від кристалографічного напрямку. Для виявлення анізотропії властивостей, пов'язаної з заданим напрямом вирощування, досліджувалися еквівалентні кристалографічні грані монокристалів вольфраму, що відрізняються орієнтацією відносно вісі росту.

4.1 Вихідні матеріали та зразки

Використовувалися монокристали вольфраму, отримані пресуванням порошкових заготовок, спіканням їх і плавленням електронно-безтигельним зонним способом. Застосовувалися порошки вольфраму різної чистоти, була різною також технологія отримання заготовок і вирощування з них монокристалів.

Вміст домішок втілення в порошку чистоти 99,98 марки ХЧ був $5 \cdot 10^{-3}$ ваг.% та $1 \cdot 10^{-2}$ ваг.%, а сумарна кількість домішок заміщення не більша за $1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%.

Умови отримання заготовок, монокристалів і їх орієнтаційні характеристики наведено в таблиці 4.1, де наведено також результати хімічного аналізу зразків на вміст вуглецю. Кількість O_2 в монокристалі складала 10^{-2} ваг.%. Завдяки різній технології виготовлення монокристалів з порошку

вольфраму однакової чистоти (99,98%), було отримано монокристали з різним вмістом вуглецю.

Таблиця 4.1. Умови одержання монокристалів вольфраму.

№ зразка	Заготовки		Монокристали					Зразки	
	Чистота порошку за сумою доміш ок (%)	Спосіб отримання заготовки	Число проходжень зони	Швидкість руху зони, (мм/хв)	Частота обертань монкр-лу, (об/хв)	Вакуум, (торр)	Вміст вуглецю (ваг.%)	Орієнтація зразків	Тип розрізу
1	99,98	спікання зоною в формі листового W в вакуумі	4	2,5	20	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	{110}	поперечний
2	99,98	пресування без зв'язки, спікання в вакуумі	4	3	25	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	{110}	поперечний
3	99,98	пресування без зв'язки, спікання у водні	3	3	20	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	{110}	поперечний
4	99,98	пресування без зв'язки, спікання зоною	3	3	30	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	{100}	поперечний
5	99,92	пресування на зв'язці з бензину, спікання у водні	3	5	5	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	{100}	поперечний

Зразки у вигляді дисків з діаметром 10 мм і товщиною 2,5 мм виготовлялися електроіскровим орієнтованим різанням монокристалів уздовж площин {100}, {110} і {111} з точністю $\pm 20^\circ$, та орієнтацією перпендикулярно (\perp) і паралельно (\parallel) вісі росту. Одна зі сторін зразка піддавалася електронному бомбардуванню для нагріву, а інша призначалася для дослідження, і до стану її поверхні пред'являлися особливі вимоги. Для отримання високої якості досліджуваної поверхні обробка орієнтованих шліфів монокристалів вольфраму після електроіскрового різання проводилася способом [142], який виключав

внесення в кристал додаткових спотворень. Поверхня зрізу зразка шліфувалася алмазними еластичними колами з різними розмірами зерен і полірувалася електрохімічно [142]. Контроль за видаленням деформованого електроіскровою різкою поверхневого шару здійснювався зйомкою мікрорентгеновських топограм (рис. 4.1) відображення в розбіжному пучку білого випромінювання гострофокусної трубки [137, 138].

Для вивчення впливу домішок, що містяться в монокристалах за рахунок різниці в технології їх отримання, на параметри випаровування з кожного монокристала було досліджено по одному зразку (крім монокристала № 3, з якого досліджувалися два аналогічних зразка) поперечного перерізу відносно вісі росту.

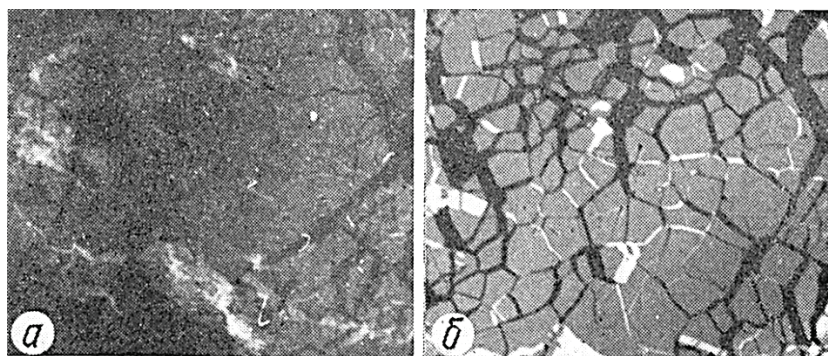


Рис. 4.1. Субструктура монокристалів W (99,98%) до (а) та після (б) видпалу; $\times 6$.

Для вивчення впливу вуглецю на параметри випаровування були відібрані монокристали № 1, 2, 4, що відрізняються, в основному, вмістом вуглецю. Орієнтаційні характеристики зразків, виготовлених з цих монокристалів, і вихідний вміст вуглецю в монокристалах наведено в табл. 4.2.

Зразки з однаковими гранями і однакою орієнтацією відносно вісі росту, виготовлені з одного і того ж монокристала, використовувалися для вивчення впливу можливих неоднорідностей і розподілу вуглецю по монокристалу на параметри випаровування, а також для вивчення можливості видалення вуглецю різними способами.

Таблиця 4.2. Орієнтаційні характеристики зразків, виготовлених з монокристалів № 1, 2, 4 і вихідний вміст вуглецю в монокристалах.

№ зразка	Грань	Тип розрізу	№ монокр-лу	C, %
1	(110)	⊥	1	$1 \cdot 10^{-3}$
2	(110)		1	$1 \cdot 10^{-3}$
3	(110)	⊥	1	$1 \cdot 10^{-3}$
4	(110)		1	$1 \cdot 10^{-3}$
5	(111)		1	$1 \cdot 10^{-3}$
6	(110)	⊥	2	$3 \cdot 10^{-3}$
7	(110)		2	$3 \cdot 10^{-3}$
8	(100)	⊥	4	$5 \cdot 10^{-3}$
9	(100)		4	$5 \cdot 10^{-3}$
10	(100)		4	$5 \cdot 10^{-3}$
11	(110)	⊥	4	$5 \cdot 10^{-3}$
12	(110)	⊥	3	домішки
13	(110)	⊥	3	домішки
14	(100)	⊥	5	$2 \cdot 10^{-2}$
15	(110)	⊥	6	-

4.2 Параметри випаровування монокристалів вольфраму різної чистоти

Дослідження процесів випаровування металів дає важливу інформацію про зв'язок атомів у кристалічній ґратці. Крім того, це дає можливість завбачувати поведінку матеріалу при його використанні у високотемпературних пристроях, що працюють у вакуумі. Особливо це стосується широко застосовуваних тугоплавких металів і, в першу чергу, вольфраму. Кількість робіт, присвячених вивченню випаровування вольфраму, на час виконання роботи була досить обмеженою [81, 107].

Для з'ясування впливу домішок на параметри випаровування вольфраму досліджувалися монокристали різної чистоти (табл.4.3).

Отримані в експериментах швидкості випаровування і розраховані тиски

пари вольфраму для зразка № 1 з виведеною гранню (110) (монокристал № 1) наведені на рис. 4.2 і в табл. 4.3. Ці дані характеризуються малим розкидом значень і в дослідженому інтервалі температур (2600–2960°C) близькі до розрахункових величин тисків пара. В області низьких температур випробувань (2700°C) ці значення практично збігаються, незначне розходження спостерігається в області високих температур.

Таблиця 4.3. Розраховані тиски пари вольфраму для зразка №1 з виведеною гранню (110) (монокристал №1).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^5, \text{г}$	$P \cdot 10^4, \text{торр}$
1	2960	300	1,67	6,65
2	2950	600	2,92	5,78
3	2940	300	1,23	4,88
4	2920	420	1,58	4,46
5	2920	420	1,41	4,0
6	2880	580	1,56	3,16
7	2880	600	1,716	3,16
8	2840	660	0,97	1,72
9	2840	900	1,408	1,84
10	2790	900	0,88	1,14
11	2770	900	0,748	0,96
12	2740	1500	0,97	0,745
13	2600	3600	0,44	0,138

Теплота сублімації, визначена з температурної залежності тиску пари для використовуваного інтервалу температур, виявилася рівною 199 ± 2 ккал/моль, що незначно відрізняється від величини, запропонованої в роботі [74]. З монокристалу № 2 досліджено зразок № 6 з гранню (110) в температурному діапазоні 2650–2990°C. Дані по швидкості випаровування і тискам пари наведено на рис. 4.3 і в табл. 4.4.

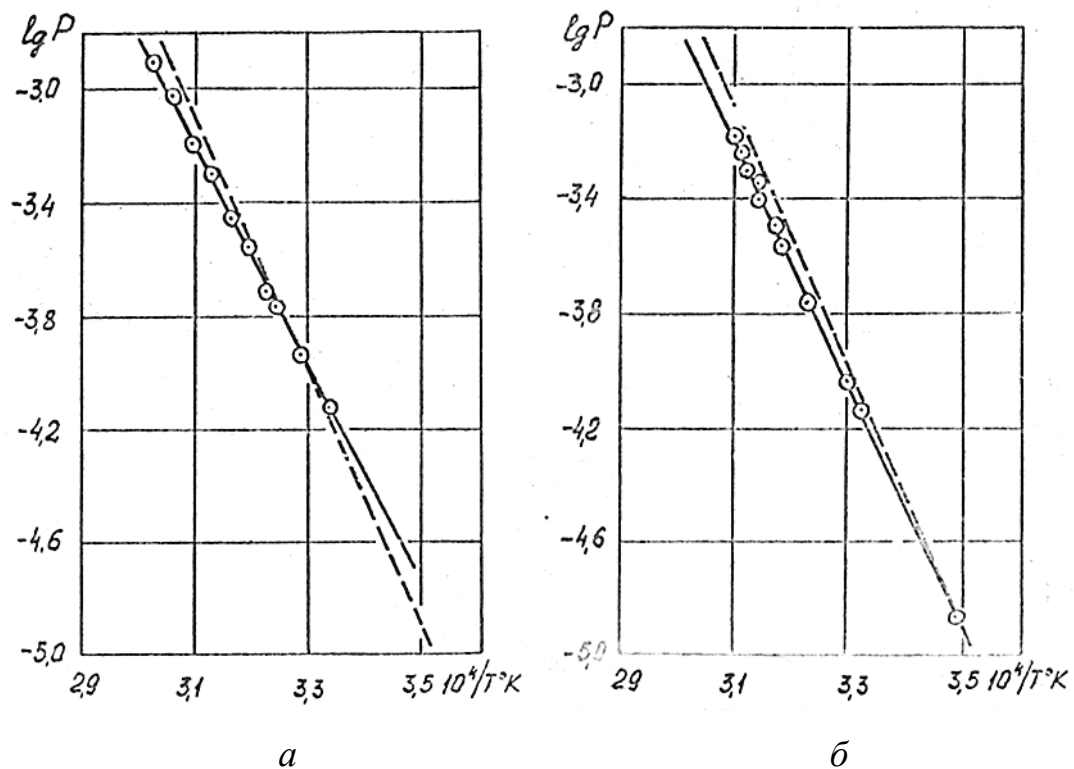


Рис. 4.2. Залежність тиску пари вольфраму від температури: \circ – зразок №1, *a* – вихідний стан, *б* – після випаровування обр. шару; штрихова лінія – дані робіт [81, 107].

Таблиця 4.4. Дані по швидкості випаровування і тискам пари для зразка № 6 з монокристалу № 2.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^5, \text{г}$	$G \cdot 10^6, \text{г/см} \cdot \text{с}$	$P \cdot 10^4, \text{торр}$
1	2960	300	1,5	8,4	6,1
2	2960	300	1,54	8,5	6,13
3	2960	300	1,54	8,5	6,13
4	2930	420	1,76	7,02	4,98
5	2890	480	1,41	4,93	3,47
6	2860	600	1,41	3,92	2,76
7	2830	960	1,58	1,89	1,93
8	2780	1200	1,19	1,65	1,15
9	2990	600	4,7	12,98	9,35
10	2820	900	1,32	2,45	1,71
11	2730	1860	1,19	1,63	0,74
12	2610	570	1,056	-	0,208

Отримані значення досить добре вкладаються на загальну залежність і незначно відрізняються від таких для монокристалу №1. Оброблені методом найменших квадратів, ці дані виражаються рівнянням:

$$\lg P = 9,24 - \frac{40190}{T}. \quad (4.1)$$

Теплота сублімації в дослідженому інтервалі температур виявилася рівною 184 ± 1 ккал/моль, що точніше узгоджується зі значенням, наведеним в [81], ніж в [131].

З отриманих результатів для зразків № 1 і 2 видно, що вони є найбільш чистими з усіх досліджених в даній роботі. Особливо варто підкреслити, що вони містять найменшу кількість вуглецю, так як виготовлялися в найбільш чистих умовах (табл. 4.1) з порошку вольфраму (99,98%) марки ХЧ з вмістом вуглецю $(1-3) \cdot 10^{-3}$ ваг.%, а домішок заміщення було на два порядки менше. Вольфрамова форма, в якій проводилося спікання порошку зоною в електропроменевій установці С1039, була попередньо ретельно знегажена. Заготівка для вирощування монокристалів № 2 була спресована без використання зв'язки і також спечена в вакуумі.

Більш високі швидкості випаровування (в 2–3 рази), в порівнянні з попередніми монокристалами, отримані для двох зразків (№ 12, 13) монокристалу № 3 з гранню (110) (рис. 4.3). З рисунку 4.3 видно, що такий характер залежності швидкості випаровування монокристала №3 від температури обумовлений, мабуть, наявністю в ньому значної кількості домішок, що мають більш високі значення пружності пари, ніж вольфрам. Причому ці домішки не видаляються повністю навіть після багатогодинного високотемпературного відпалу, якому піддавався один із зразків. Ці дані порівнювалися з результатами випробувань другого зразка, який перед вимірюванням температурної залежності пружності пари не піддавався відпалу за високих температур і послідовність вимірювань була зворотною, тобто проводилася від низьких температур до високих. Незважаючи на ці відмінності в проведенні вимірювань, результати для обох зразків практично збіглися.

З аналізу умов отримання монокристала №3, з якого були виготовлені зразки № 12 і 13, видно, що його забруднення відбувалося при спіканні заготовки в водневій печі, яка раніше використовувалася для спікання інших матеріалів. Вакуумні умови вирощування цього монокристала в порівнянні з іншими також були гіршими.

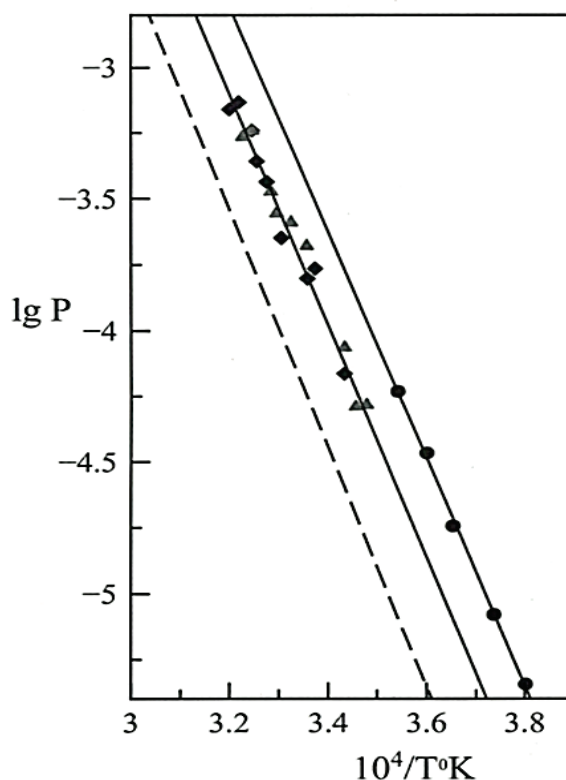


Рис. 4.3. Залежність тиску пари вольфраму від температури: ● – зразок №15, ■ – зразок №12, ▲ – зразок №13, штрихова лінія – дані робіт [81, 107].

Наведені вище припущення про можливе забруднення монокристала №3 в процесі його отримання якісно узгоджуються з результатами випробування зразка №15 орієнтації (110) монокристала №6 (рис. 4.4). Цей зразок був виготовлений з монокристала, отриманого з менш чистого порошку вольфраму і в менш чистих умовах, ніж монокристал №3. Наслідком цього стало значне підвищення швидкості випаровування в порівнянні з монокристалом №2. Слід зазначити, що теплота сублімації для цих монокристалів залишається практично однаковою. Це свідчить про те, що наявність домішок впливає в основному на швидкість випаровування.

Вплив вуглецю на швидкість випаровування в більш явному вигляді

спостерігався на зразку №8 монокристалу №4 і на зразку №14 монокристалу №5 з гранню (100), що були отримані за умов, які виключали появу інших домішок, окрім вуглецю. Як видно з рис. 4.4, *a* і табл. 4.5, значення швидкості випаровування для зразка № 8 монокристалу №4 майже втричі менші, ніж для зразка №1, а значення теплоти сублімації, розраховані за результатами вимірювання, виявилися рівними.

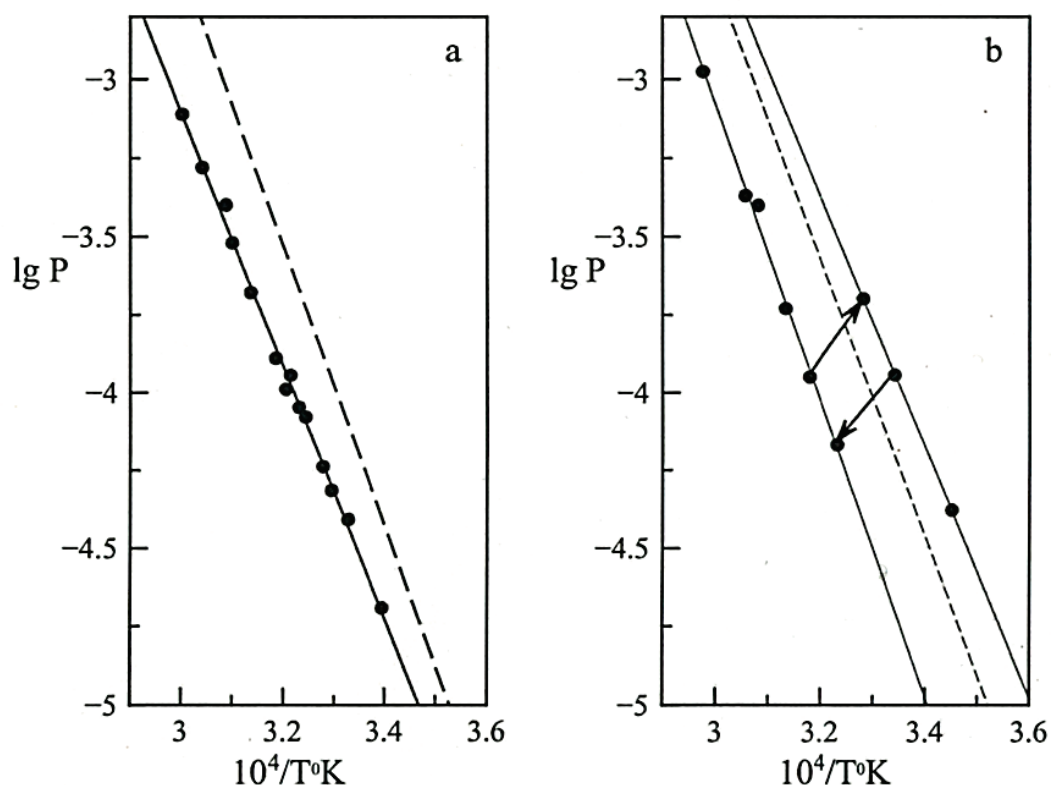


Рис. 4.4. Залежність тиску пари вольфраму від температури: *a* – зразок № 8, *б* – зразок №14; ● – експериментальні дані, штрихова лінія – дані робіт [81, 107].

Залежність тиску пари від температури для зразка № 14 монокристала № 5 (рис. 4.4, *б*, табл. 4.6) досить складна. Привертає увагу різкий злам зазначеної залежності в області температур 2700–2800°C. Причому ця залежність задовільно відтворюється при зміні температурного ходу вимірювань. Різниця виявляється лише в області зламу. Оскільки відомо [96], що концентрація вуглецю в поверхневому шарі вольфраму під впливом температурних умов може значно відрізнятися від об'ємної, залежність на рис. 4.4, *б* можна пояснити, беручи до уваги підвищений вміст вуглецю в монокристалі № 5 і

діаграму стану W–C [132, 133]. Згідно цієї діаграми в інтервалі, нижче за 2700°C, твердий розчин вуглецю в вольфрамі розпадається з виділенням карбідів. Внаслідок цього за температур нижче 2700–2800°C частина поверхні зразка буде зайнята карбідами вольфраму, що призведе до зростання швидкостей випаровування, так як вони для карбідів вище, ніж для чистого вольфраму [103].

Таблиця 4.5. Значення тиску пари для зразка № 8 монокристала № 4.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	3060	540	34,4	77
2	3010	600	28,2	52,7
3	2960	600	19,4	38,7
4	2950	600	15,4	30,7
5	2920	600	10,6	20,8
6	2870	600	6,6	13
7	2850	900	8,8	11,4
8	2850	900	7,92	10,6
9	2850	900	8,8	11,4
10	2820	1200	9,24	9,0
11	2820	900	6,6	8,6
12	2790	1200	6,16	5,95
13	2780	1260	5,28	4,85
14	2740	1800	6,16	3,95
15	2680	3600	6,6	2,02
16	2650	3600	4,4	1,39
17	2620	2100	1,76	0,945

За більш високих температур відбувається розчинення карбідів, внаслідок чого кількість їх на поверхні зменшується, а концентрація вуглецю в твердому розчині як в об'ємі, так і на поверхні зростає. Це призводить до зменшення швидкості випаровування в кілька разів (блокування випаровування). Енергія сублімації в дослідженому інтервалі температур (2626–3080°C) залишається майже незмінною, що узгоджується з даними про енергію сублімації карбідів

вольфраму [134] (величину якої можна порівняти з енергією сублімації чистого вольфраму).

Таблиця 4.6. Значення тиску пари для зразка монокристала №5.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	3080	450	39,6	107
2	3020	600	35,6	71
3	2970	480	15,8	40
4	2920	600	17,6	-
5	2870	900	8,8	11,5
6	2820	1200	14,1	16,5
7	2780	1800	31,7	20
8	2620	4800	24,2	4,26
9	2720	1800	23,3	1
10	2820	720	10,55	-
11	2920	21,6	19,8	-
12	2990	1200	21,6	-

Зменшення швидкості випаровування зразка № 8 з гранню (100) в порівнянні із зразками № 1 і 6 також пояснюється збільшенням в ньому змісту вуглецю. Відсутність зламу на прямий рис. 4.4, *a* на відміну від рис. 4.4, *b* пов'язана, ймовірно, з тим, що концентрація вуглецю в твердому розчині поверхневого шару зразка не досягає необхідного перенасичення, за якого відбувається його розпад з виділенням карбідів.

З порівняння даних, отриманих для монокристалів з різним вмістом вуглецю видно, що при його малому вмісті (приблизно $5 \cdot 10^{-3}$ ваг.%) спостерігається різко виражений стримуючий вплив вуглецю на процеси випаровування. При концентрації вуглецю $\sim 10^{-2}$ ваг. % за температур нижче 2800°C може відбуватися значне збільшення швидкості випаровування за рахунок утворення карбідів. Все вищесказане свідчить про досить складний характер впливу вуглецю на поверхневі властивості вольфраму.

Таким чином, з отриманих параметрів випаровування різних за чистотою монокристалів вольфраму видно вирішальний вплив на ці параметри чистоти

матеріалів, чим, очевидно, обумовлений розкид наявних літературних даних по випаровуванню вольфраму [81, 107].

Застосована в роботі методика вивчення випаровування чутлива до низького вмісту домішок в вольфрамі і може бути використана для якісної оцінки його чистоти.

Необхідно підкреслити, що тільки завдяки комплексу умов, таких як надвисокий вакуум, знегажування та інші, вдалося спостерігати різні особливості випаровування вольфраму.

Особливо слід відзначити той факт, що за інших умов експериментів ефекти, пов'язані з блокуванням випаровування і його прискоренням за рахунок наявності вуглецю, раніше не спостерігалися.

Забруднення вихідної сировини вольфраму в процесі виготовлення монокристалів в ряді випадків не можуть бути видалені навіть багатогодинним високотемпературним відпалом і, як правило, призводять до збільшення швидкостей випаровування, що має негативно позначитися на терміні служби виробів з вольфраму, що працюють в умовах високих температур.

Спостережені ефекти необхідно враховувати при вивченні не тільки анізотропії поверхневих властивостей, але і об'ємних, оскільки навіть для зразків з однаковими кристалографічними площинами, але виготовлених з різних монокристалів, можуть існувати відмінності у властивостях, обумовлені домішками і, насамперед, вуглецем [51].

4.3 Вплив вуглецю на сублімацію монокристалів вольфраму

Як було показано в параграфі 4.2 цієї глави, вплив малих домішок вуглецю на процеси випаровування монокристалів вольфраму носить складний характер. Для з'ясування цього питання необхідні спеціальні дослідження на монокристалічних зразках з певними кристалографічними площинами із застосуванням методик, що дозволяють видаляти вуглець.

Оскільки параметри випаровування вольфраму досліджуються після високотемпературного знегажування, в процесі якого видаляються всі газові і

легколеткі домішки, основна увага в подальшому надається вмісту в монокристалах вуглецю, який, як буде детально показано в цьому розділі, високотемпературним відпалом повністю не віддаляється.

Так як монокристали вольфраму різної чистоти показали значний розкид за параметрами сублімації, анізотропія сублімаційних властивостей визначалася на зразках, отриманих з одного і того ж монокристалу. З метою вивчення впливу мікродомішок вуглецю ($\sim 10^{-3}$ ваг.%) на сублімаційні властивості вольфраму були досліджені грані (100), (110) і (111) монокристалів вольфраму з різним вмістом вуглецю (табл. 4.1).

4.3.1 Вплив мікродомішок вуглецю на сублімацію з граней (100), (110), (111) монокристалів вольфраму

Для вивчення впливу мікродомішок вуглецю на сублімаційні властивості вольфраму необхідно було застосувати методики, що дозволяють проводити ефективну очистку від малих домішок вуглецю. Зневуглицювання вольфраму при вивченні таких поверхневих властивостей як емісія, адсорбція (коли необхідно очистити тільки поверхневий шар) зазвичай [135] полягає в прогріванні зразка протягом декількох годин в атмосфері кисню. Стосовно досліджень сублімаційних властивостей дані про ефективність такої обробки відсутні.

Так як на відміну від емісійних і адсорбційних властивостей вивчення сублімаційних властивостей проводиться за більш високих температур (коли швидкості дифузії домішок є значно більшими), необхідні були спеціальні дослідження з видалення вуглецю з вольфраму різними способами. З цією метою застосовувався відпал в атмосфері кисню за методикою, описаною раніше (див. розділ 2), а також тривалий високотемпературний відпал у вакуумі.

Метод випаровування за високих температур дозволяє одночасно з відпалом проводити вимірювання швидкостей випаровування, що дає можливість простежити зміни в параметрах сублімації монокристалів вольфраму в процесі відпалу. З цією метою вивчався вплив тривалого

високотемпературного відпалу на параметри випаровування зразка №10 з виведеною гранню (100) монокристалу №4 з вихідним вмістом вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % (табл. 4.1).

Результати вимірювань параметрів сублімації зразка №11 в процесі відпалу наведено на рис. 4.5 і в табл. 4.7. Спочатку зразок відпалюють більше години за температури 2900°C , а потім одну годину за більш високих температур. Таким чином, загальний час відпалу за температури 2900°C і вище становить більше двох годин, що набагато перевищує звичайний час вимірювань. Це дозволило, з одного боку, отримати досить повну картину кінетики випаровування, а з іншого, стабілізувати перерозподіл вуглецю в поверхневому шарі завдяки процесам дифузії і випаровування.

Кінетика процесу сублімації є немонотонною залежністю: спочатку швидкість сублімації зменшується в 1,7 рази (дослід №2), а потім зростає до початкового значення (дослід №4). Всі значення тиску пари, отримані після високотемпературного відпалу, добре накладаються на загальну залежність. Теплота сублімації, визначена з температурної залежності тиску пари, отриманої в інтервалі $2640\text{--}2940^{\circ}\text{C}$, виявилася рівною 182 ± 3 ккал/моль.

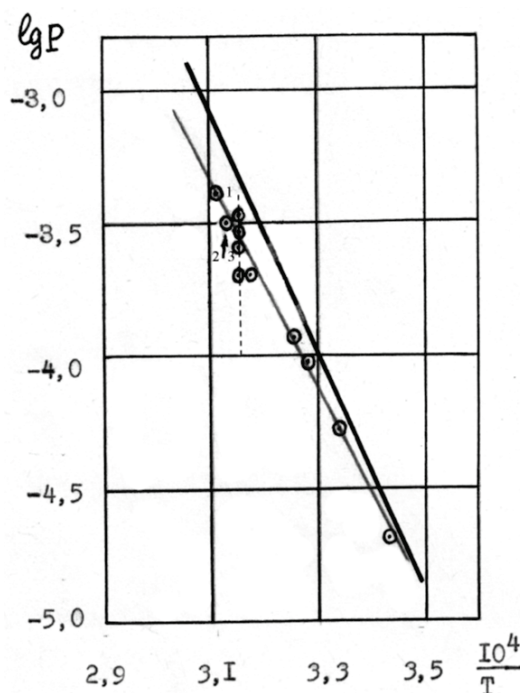


Рис. 4.5. Залежність тиску пари вольфраму від температури: \circ – зразок № 11, верхня жирна лінія – дані робіт [81, 107].

Порівняння цих даних з даними, отриманими для вихідного стану (табл. 4.7, рис.4.5), аналогічного зразка 7 (грань (100)) з одного і того ж монокристалу №4 показує вплив тривалого високотемпературного відпалу на параметри сублімації. Спостерігається відмінність в швидкостях сублімації, значення яких збільшилися, але залишилися (за високих температур) значно меншими значень, які були отримані для найчистішого монокристалу №1. У той же час, мінімальне значення швидкості сублімації, отримане в процесі високотемпературного відпалу (дослід №2) збігається з даними, отриманими для зразка №7.

Таблиця 4.7. Значення тиску пари для зразка № 11 монокристала №5.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2900	900	25,5	33,6
2	2900	1200	20,2	19,8
3	2900	1200	26	25,6
4	2900	900	22,4	29,4
5	2920	1800	48	31,5
6	2940	900	30,8	41
7	2940	900	30,8	41
8	2830	900	11,9	15,4
9	2800	1500	15	11,6
10	2770	1800	14,5	9,3
11	2720	3000	13,6	5,2
12	2640	3600	6,6	2,1

Значення теплоти сублімації для обох вказаних зразків збігаються в межах похибки вимірювань (185 ± 1 ккал/моль і 182 ± 3 ккал/моль).

Таким чином, тривалий високотемпературний відпал призводить тільки до паралельного зсуву температурної залежності тиску пари в сторону більших значень.

Крім високотемпературного відпалу для видалення вуглецю зі зразка №11 застосовувався відпал в атмосфері кисню.

Результати вимірювань температурної залежності тиску пари для зразка

№11 після такої обробки наведені в табл. 4.8. Більшість експериментальних значень досить добре вкладається на загальну залежність, яка практично збігається з даними роботи [81]. За швидкостями випаровування ці результати близькі до таких для вихідного стану монокристалу №1 з найменшим вмістом вуглецю. Необхідно відзначити, що крім значень, наведених в табл. 4.8, було отримано кілька значень, що лежать вище загальної залежності і характерних, як виявилось при подальших дослідженнях, для чистого вольфраму.

З порівняння отриманих даних для вихідного стану монокристалу №1 (зразок №8) і після знеуглецювання монокристалу №4 (зразок №10) видно, що при вмісті вуглецю в монокристалі $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ваг. %, обробкою в атмосфері кисню (протягом практично прийнятного часу) можна знизити його концентрацію до рівня не нижче $1 \cdot 10^{-3}$ ваг. %.

Таблиця 4.8. Значення тиску пари для зразка № 11 монокристалу №5 після відпалу в атмосфері кисню.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2980	600	55,9	111
2	2980	780	68,1	105
3	2980	660	55,9	101
4	2930	480	29	71,6
5	2890	600	21,6	42,5
6	2850	900	22,4	29,2
7	2830	1020	20,7	24,3
8	2780	1200	15	14,4
9	2730	1800	11	7,1
10	2650	2400	6,6	3,15
11	2620	3600	5,28	1,66

Результати, аналогічні з вищенаведеними, були в подальшому отримані також для знеуглецьованого стану інших зразків монокристалу №4.

Детальне вивчення впливу мікродомішок вуглецю на сублімаційні властивості було проведено на грані (110) монокристалу.

Тому для вивчення можливості отримання найбільш повного очищення

вольфраму від вуглецю був використаний монокристал №1 з вмістом вуглецю $1 \cdot 10^{-3}$ ваг. %.

З цією метою була досліджена грань (110) вольфраму (зразок №3).

Отримані швидкості випаровування цього зразка після високотемпературного відпалу наведені на рис. 4.6 і в табл. 4.9. Ці значення добре відтворювалися і не залежали від того, в якій послідовності проводилися досліді: від високих температур до низьких або ж навпаки.

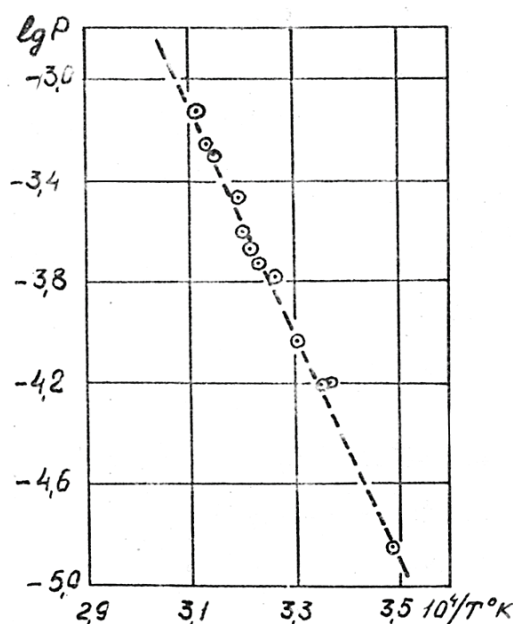


Рис. 4.6. Залежність тиску пари вольфраму від температури для вихідного стану монокристалу № 1: \circ - грань (110) вольфраму (зразок №3), штрихова лінія – дані робіт [81, 107].

Порівняння отриманих результатів з даними робіт [81, 107] показують їх збіг за швидкостями випаровування і теплотою сублімації. Що стосується даних для аналогічного зразка № 1, то спостерігається незначне розходження за високих температур.

Зневуглецювання зразка № 3 проводилося за рекомендаціями роботи [136] і полягало в прогріванні зразка за температури $1900^\circ C$ в потоці кисню за методикою, описаною раніше (див. гл. 2). Час прогріву ~ 20 годин. Весь процес зневуглецювання контролювався мас-спектрометрично, що дозволило якісно підтвердити рекомендації роботи [136].

Таблиця 4.9. Значення тиску пари та швидкості випаровування для вихідного стану грані (110) вольфраму (зразок № 3).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$G \cdot 10^7 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2950	600	37,4	102,9	74
2	2950	600	37,4	102,9	74
3	2920	600	27,72	77,5	55
4	2910	600	26,4	72	51,6
5	2860	900	26,84	49,6	35,1
6	2850	600	12,8	35,8	25,2
7	2840	660	11,9	30,1	21,3
8	2820	270	4,4	27,2	19,1
9	2790	900	13,2	24,7	17,2
10	2760	900	7,5	13,8	9,6
11	2710	1200	6,6	9,16	6,3
12	2600	3600	4,4	2,04	1,38

Результати дослідження зразка № 3 після знеуглецювання (табл. 4.10, рис. 4.7), оброблені методом найменших квадратів, виражаються рівнянням:

$$\lg P = 8.8 - \left(\frac{38330}{T} \right). \quad (4.2)$$

Теплота сублімації в дослідженому інтервалі температур виявилася рівною 175 ± 1 ккал/моль.

Вимірювання були проведені двічі: спочатку в напрямі від високих температур до низьких, а потім в зворотній послідовності. Для знеуглецьованого стану зразка спостерігається збільшення швидкостей випаровування і зменшення теплоти сублімації в порівнянні з вихідним станом. Слід також підкреслити відмінність цих результатів від експериментальних даних роботи [102], вони близькі до розрахункових [130].

Оскільки товщина знеуглецьованого шару за нашими розрахунками становила ~ 20 мкм, природним було очікувати, що після випаровування цього

шару з урахуванням дифузії вуглецю знову має проявитися дія даної домішки.

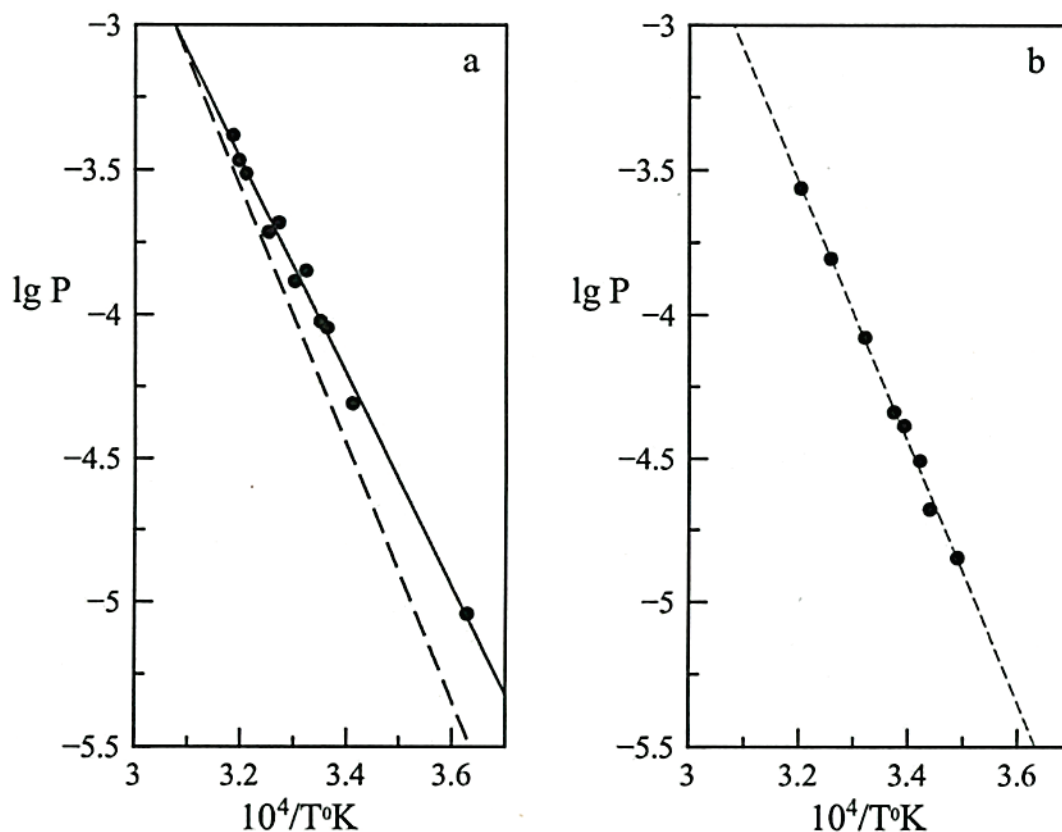


Рис. 4.7. Залежність тиску пари вольфраму від температури для обробленого стану (монокристал №1): *а* – зразок №3 після знеуглецювання, *б* – зразок №3 після випаровування знеуглецьованого шару. Суцільна лінія – розрахункова, ● – експериментальні дані, штрихова лінія – дані робіт [81, 107].

Таблиця 4.10. Значення тиску пари та швидкості випаровування після знеуглецювання грані (110) вольфраму (зразок № 3).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$G \cdot 10^7 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2850	390	11	46,9	33,2
2	2850	510	13,6	44,5	31,5
3	2760	1020	11	18,4	12,7
4	2710	1200	9,68	13,4	9,25
5	2660	1800	7,92	7,19	4,9
6	2700	1320	10,1	12,9	8,85
7	2780	1080	18,9	28,7	20
8	2840	600	15,4	42,9	30
9	2860	105	3,52	55,9	39,5
10	2490	4800	3,96	1,43	0,91

Дійсно, після випаровування шару ~ 15 мкм параметри випаровування (рис. 4.7, б, табл. 4.11) повністю співпали з даними робіт [81, 107] і попередніми результатами, отриманими для вихідного стану. Різницю для вихідного (рис. 4.6) і зневуглицьованого (рис. 4.7, а) станів зразка можна пояснити зменшенням вмісту вуглецю в об'ємі зразка за рахунок зневуглицювання.

Таблиця 4.10. Значення тиску пари та швидкості випаровування після випаровування зневуглицьованого шару грані (110) вольфраму (зразок № 3).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$G \cdot 10^7 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2850	600	14,1	39,4	27,6
2	2800	900	12,3	23,1	16,1
3	2740	600	4,4	12,2	8,45
4	2690	1800	7,04	6,54	4,5
5	2680	1200	4,4	6,1	4,17
6	2650	1800	4,84	4,46	3,06
7	2630	1920	3,52	3,05	2,07
8	2590	3600	4,84	2,25	1,44

Вивчення кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей і впливу концентрації вуглецю на її величину проводилося на зразку № 9 з гранню (110) \parallel монокристала №4 і зразку № 4 з гранню (111) \parallel монокристалу №1, результати для яких потім порівнювалися з іншими гранями відповідних монокристалів.

Результати для вихідного стану зразка № 9, отримані в інтервалі 2620–3040 $^\circ\text{C}$, наведено на рис. 4.8 і в табл. 4.11. Теплота сублімації, визначена з температурної залежності тиску пари, виявилася рівною 200 ± 3 ккал/моль. Швидкості випаровування зразка № 9 в дослідженому інтервалі температур значно відрізняються (втричі менше) від таких для монокристалу № 1 і близькі до значень, отриманих для зразка № 7. Деяка відмінність в швидкостях випаровування для зазначених зразків (грані (100) \parallel і (110) \parallel) проявляється при низьких температурах вимірювань; для теплоти сублімації спостерігається

помітне розходження.

Ця різниця дозволяє стверджувати про наявність кристалографічної анізотропії параметрів сублімації монокристалів вольфраму. Відзначимо, що кількісні оцінки зазначеної анізотропії необхідно приводити з урахуванням різниці у властивостях, пов'язаної з орієнтацією граней кристала щодо вісі росту. Для цього була досліджена грань $(100)_{\parallel}$, результати для якої наводяться нижче.

Для вивчення впливу вуглецю на кристалографічну анізотропію параметрів сублімації проводилося знеуглецювання зразка № 9 в атмосфері кисню. Результати, отримані після знеуглецювання (рис. 4.8 і табл. 4.12) показують, що значення тисків пари збігаються з даними, характерними для вольфраму з низьким вмістом вуглецю (монокристал № 1), а також з результатами, отриманими для зразка № 7 після знеуглецювання.

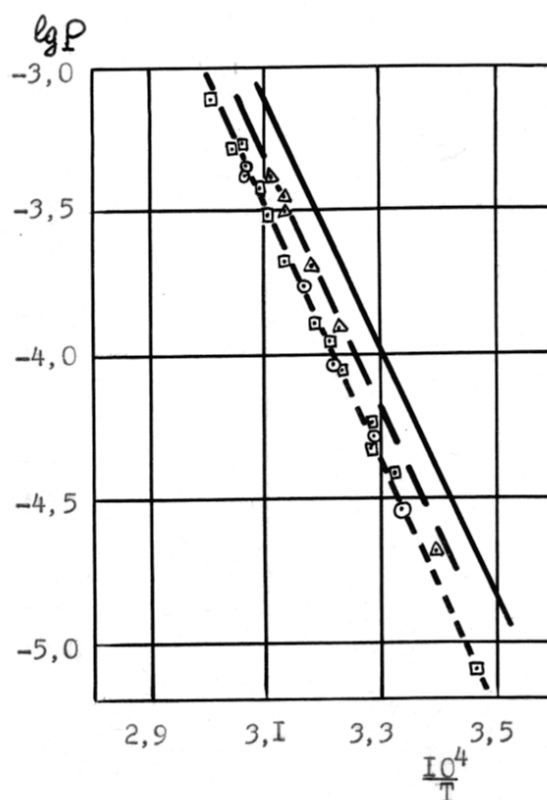


Рис. 4.8. Залежність тиску пари вольфраму від температури після знеуглецювання: ○ - зразок № 7, Δ – зразок № 9, □ – зразок № 8. Суцільна лінія – розрахункова, штрихова лінія – дані роботи [81].

Таблиця 4.11. Значення тиску пари після знеуглецювання грані (110) вольфраму (зразок № 9).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	3040	300	15,4	62
2	3000	900	30	40
3	3000	900	34	45,4
4	3000	600	22	44
5	2980	600	15,9	31,8
6	2930	7800	18,5	28,2
7	2890	600	8,8	17,4
8	2840	1200	9,7	9,48
9	2780	1800	7,93	5,12
10	2730	2100	5,3	2,9
11	2620	4800	3,52	0,834
12	2620	3600	2,64	0,8

Таблиця 4.12. Значення тиску пари безпосередньо після знеуглецювання і прогріву за високих температур грані (110) вольфраму (зразок № 9).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2940	600	34,4	62
2	2930	600	26	51,5
3	2930	600	26	51,5
4	2900	900	35,6	46,6
5	2880	1200	37	34,5
6	2860	1200	32,6	32
7	2800	1200	13,6	13
8	2740	1800	14,7	9,4
9	2720	1500	8,36	6,4
10	2700	2700	14,7	6,22
11	2600	4200	5,7	1,53

Необхідно відзначити, що в дослідах, проведених безпосередньо після знеуглецювання і прогріву за високих температур, було отримано також кілька значень, які жодного разу не відтворювалися при повторних вимірюваннях і не

вкладалися на загальну залежність. Ці значення не наводяться в табл. 4.12. При порівнянні: їх з даними для зневугледьованого стану зразка № 3 видно, що вони відносяться до матеріалу, вільного від вуглецю.

Результати за параметрами сублімації для вихідного стану зразка № 4, отримані в температурному інтервалі 2550–2900°C, наведено на рис. 4.9 і в табл. 4.13. Значення тисків пари близькі до даних, отриманих для зразка 3 монокристала №1. Теплота сублімації для дослідженого інтервалу температур становить 204 ± 3 ккал/моль.

При порівнянні граней $(111)_{\parallel}$ і $(100)_{\perp}$ анізотропії не спостерігається. Порівняння з гранню $(110)_{\parallel}$ буде проведено нижче.

Зневугледьовання зразка № 4, на відміну від зразка № 9, не призводить до значних змін в параметрах сублімації. Обробка в атмосфері кисню зразка № 4 проводилася при двох різних режимах: перша, як зазвичай, за температури 1900°C протягом 20 годин за тиску O_2 $1-2 \cdot 10^{-5}$ торр, друга — за температури 1130°C протягом 23 годин за тиску O_2 $1-2 \cdot 10^{-6}$ торр з періодичними перегрівками до 2700°C через кожні 1,5–2 години. Результати, отримані після різних обробок, практично збігаються, вони наведені на рис. 4.9. У порівнянні з вихідним станом, після зневугледьовання незначно зросли швидкості випаровування і зменшилася теплота сублімації.

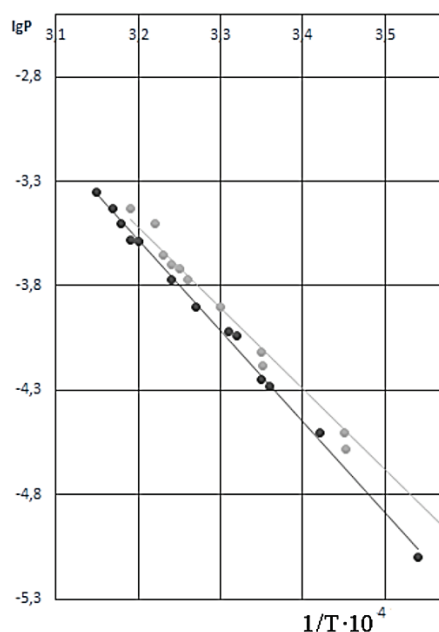


Рис. 4.9. Залежність тиску пари вольфраму від температури для зразка № 4: ● – вихідний стан, ○ – після зневугледьовання.

Таблиця 4.11. Значення тиску пари для вихідного стану зразка № 4.

№	T, °C	t, c	$\Delta m \cdot 10^6$, г	$P \cdot 10^5$, торр
1	2900	420	15,84	44,6
2	2870	600	18,48	36,3
3	2860	600	17,16	31,5
4	2850	660	14,52	28,5
5	2810	600	15	26,7
6	2810	600	9,24	17,95
7	2780	960	9,24	17,95
8	2740	960	10,56	12,7
9	2740	1200	7,04	8,5
10	2710	1200	8,8	8,46
11	2700	2400	5,72	5,45
12	2550	4500	11	5,24

Ці результати, оброблені методом найменших квадратів, представляються рівнянням:

$$\lg P = 10,11 - \frac{42560}{T}. \quad (4.3)$$

Теплота сублімації в дослідженому інтервалі температур становить $194,7 \pm 1$ ккал/моль.

Таким чином, грань (111), на відміну від грані (110), значно важче піддається очищенню від вуглецю, що може бути пов'язано з вищою адсорбційною здатністю зазначеної грані порівняно з гранню (110).

Розуміння природи анізотропії фізико-хімічних властивостей тугоплавких металів уможливорює оптимізацію не лише показників їх термічної стабільності (швидкостей та енергій випаровування), а й інших характеристик. Так, в ході виконання даної роботи було встановлено та досліджено вплив різних способів обробки монокристалів вольфраму (високотемпературні відпали різної тривалості у вакуумі та в атмосфері кисню, йонне травлення) на анізотропію роботи виходу з поверхонь, паралельних кристалографічним площинам (100) та (110) [37, 38]. Показано, що фізико-хімічними обробками можна максимізувати різницю у роботах виходу з різних граней ОЦК-кристалу вольфраму з метою

використання різноорієнтованих монокристалів одного хімічного складу в якості катода (емітуюча грань з більшою роботою виходу) і анода (грань з меншою роботою виходу) високотемпературного термодіфузійного перетворювача. За рахунок переносу між електродами атомів однієї і тієї ж речовини така конструкція ТЕПу дозволяє вирішити проблему забруднення аноду випаровуваною з катода речовиною, а також дозволяє стабілізувати величину вакуумної щільності між електродами та інші характеристики ТЕПів.

4.3.2 Анізотропія параметрів сублімації еквівалентних граней монокристалів вольфраму

Дослідження субструктури монокристалів вольфраму показало [137, 138], що її характеристики (розміри і розорієнтування субзерен) є різними в різних напрямках відносно вісі росту. На поперечних зрізах монокристалів субструктура має вигляд рівноосних осередків, а на поздовжніх зрізах — форму витягнутих осередків або волокон вздовж напрямку росту монокристалу. Передбачалося [137], що різний характер субструктури монокристалів по відношенню до напрямку росту і пов'язаний з ним переважний розподіл домішок можуть викликати анізотропну зміну фізичних властивостей монокристалів.

Дослідження механічних властивостей монокристалів вольфраму показало відмінність характеристик міцності і низькотемпературної пластичності у поперечних і поздовжніх зразків [139]. Спостерігалася також відмінність парамагнітної сприйнятливості монокристалів вольфраму на зразках, вирізаних під різними кутами до напрямку росту [51]. Ці відмінності у властивостях пояснювалися анізотропією дислокаційної структури і анізотропним розподілом домішок щодо вісі росту монокристалів.

Необхідно відзначити, що вищезгадані методики дозволяють визначати тільки сумарний внесок цих факторів у зміну досліджених властивостей і не дозволяють з'ясувати внесок кожного з них окремо, а також визначити вплив будь-якої з домішок.

Для більш глибокого розуміння механізму впливу описаних вище

недосконалостей структури на фізичні властивості монокристалів вольфраму необхідне застосування методик, що дозволяють або виключати деякі з перерахованих вище факторів, або визначити тип домішок, що вносять, найсуттєвіший внесок у зміну властивостей.

Однією з таких методик може бути описаний раніше (розділ 2) метод випаровування за високих температур, що дозволяє розділити вплив домішок втілення N, O, H, з одного боку, і домішки C, з іншого.

Що стосується впливу дислокаційної структури на властивості зразків з неоднаковою орієнтацією щодо вісі росту монокристала, це питання представляє самостійну задачу. Можна лише зауважити, що вивчення зміни дислокаційної субструктури монокристалів вольфраму при тривалому високотемпературному відпалі (2800°C протягом кількох годин) показало стабільність цієї структури [139]. Це якісно корелює з результатами за параметрами сублімації зразка № 10, отриманими після тривалого високотемпературного відпалу. В останньому теплота сублімації залишається постійною.

В обох цих випадках в процесі високотемпературного тривалого відпалу з кристала видаляються всі домішки втілення, крім вуглецю, тому стабільність субструктури, найімовірніше, обумовлена в основному вуглецем.

З метою виявлення анізотропії сублімаційних властивостей щодо вісі росту монокристала і вивчення впливу концентрації вуглецю на величину цієї анізотропії досліджувалися грані монокристалів вольфраму типу (100) і (110), орієнтовані перпендикулярно (\perp) і паралельно (\parallel) вісі росту. Порівнювалися результати для еквівалентних граней, що відрізняються орієнтацією відносно вісі росту (зразки № 1 і 2, 6 і 7, 8 і 9) монокристалів з різним вмістом вуглецю (табл. 4.1).

Дані, отримані для вихідного стану зразків 8 і 9 з гранями (100) монокристалу №4 з вмістом вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % наведено на рис. 4.10 і в табл. 4.12. Тиск пари для грані (100) $_{\perp}$ отримано в інтервалі температур 2620–3060°C, а для грані (100) $_{\parallel}$ — в інтервалі 2660–3070°C.

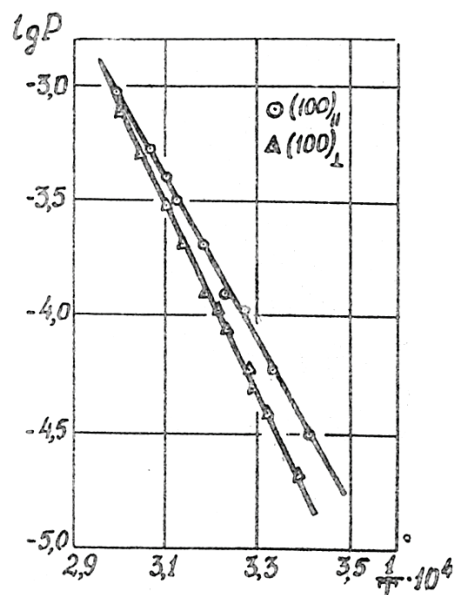


Рис. 4.10. Залежність тиску пари вольфраму від температури для вихідного стану зразків № 8 і 9 з гранями (100) монокристалу № 4 з вмістом вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. %.

Характерною особливістю цих результатів є істотна відмінність в швидкостях випаровування в області низьких температур вимірювань, яка зменшується з підвищенням температури і практично зникає поблизу 3000°C . Швидкості випаровування для грані $(100)_{\parallel}$ у всьому дослідженому температурному інтервалі вище, ніж для грані $(100)_{\perp}$. Спостерігається також значне розходження значень теплоти сублімації: для грані $(100)_{\perp}$ вона виявилася рівною 185 ± 1 ккал/моль, а для грані $(100)_{\parallel}$ – 164 ккал/моль.

Зазначимо, що швидкості випаровування обох досліджених зразків у початковому стані, так само як і зразків 9 і 10 з одного і того ж монокристалу №4, у кілька разів менші, ніж для монокристалу №1.

Інші дані отримано для зразків з меншим вмістом С.

Для граней $(110)_{\perp}$ і $(110)_{\parallel}$ зразків № 5 і 6 монокристалу №2 з вмістом вуглецю $3 \cdot 10^{-3}$ ваг.% значення тиску пари, отримані в температурних інтервалах $2610\text{--}2960^{\circ}\text{C}$ і $2620\text{--}2980^{\circ}\text{C}$ відповідно, для вихідного стану наведені на рис. 4.11. і в табл. 4.13.

Так само, як і для граней (110), спостерігається відмінність в параметрах сублімації, проте величина цієї різниці та її характер інші. На відміну від граней

(100), найбільша відмінність в тисках пари для граней (110) спостерігається за високих температур, а за низьких температур вона стає незначною; менша і сама величина цієї різниці.

Таблиця 4.12. Значення тиску пари для вихідного стану зразку № 8 з гранями (100) монокристалу № 4.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	3070	380	28,2	90
2	3000	780	33,9	52,5
3	2960	660	22,4	41
4	2930	720	19,4	32
5	2930	660	16,3	29,4
6	2880	1020	18	20,9
7	2830	1200	12,8	12,5
8	2800	1800	16,3	10,9
9	2730	2400	12,3	5,9
10	2660	3600	9,7	3,12
11	2790	1560	12,3	9,2
12	2920	660	17,6	31,6
13	2920	600	15	29,6
14	3000	600	27,8	55,7

Теплота сублімації для грані (110)_⊥ (зразок №6) становить 186 ± 1 ккал/моль, а для грані (110)_{||} (зразок №7) — 203 ± 3 ккал/моль.

Швидкості сублімації для грані (110)_⊥ у всьому температурному інтервалі вимірювань менші, ніж для грані (110)_{||}. У порівнянні з даними, отриманими для монокристала №4, швидкості сублімації зразків № 5 і 6 монокристалу №2 значно більші і наближаються до значень, отриманих для монокристалу №1 (зразок № 1).

Дані для граней (110)_⊥ і (110)_{||} зразків № 1 і 2 монокристалу №1 з найменшим вмістом вуглецю ($1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%) для вихідного стану наведено на рис. 4.12 і в табл. 4.14. Швидкості сублімації для граней (110)_⊥ і (110)_{||} відрізняються незначно, теплота сублімації однакова, відповідно, 199 ± 2 і $202 \pm$

3 ккал/моль, тобто відмінність знаходиться практично в межах похибки вимірювання. Для обох зразків значення швидкостей сублімації найбільш близькі до розрахункових [81, 107] на відміну від інших досліджених монокристалів.

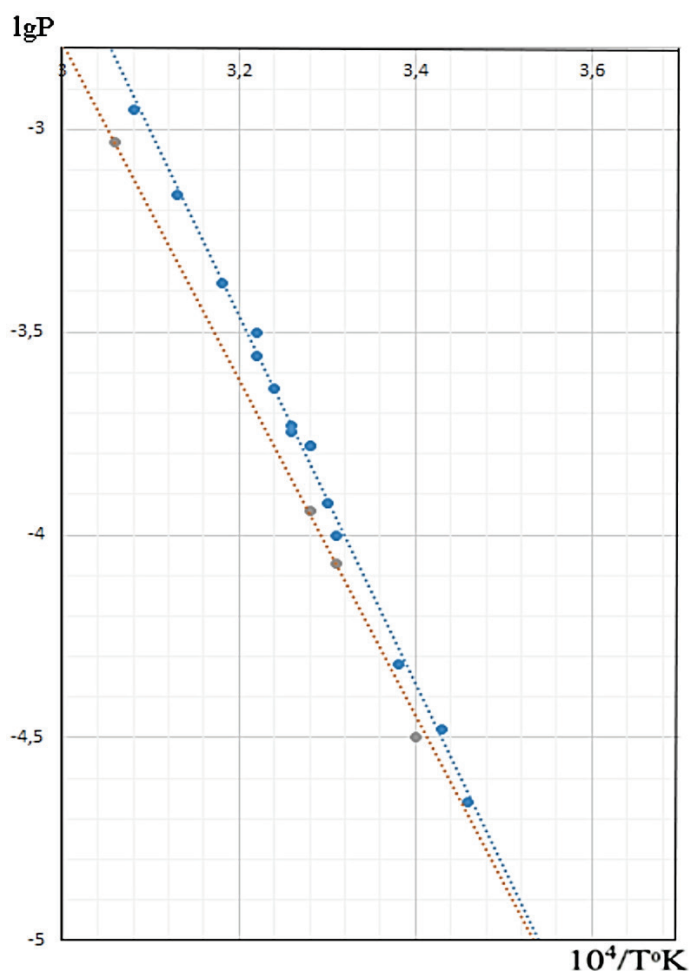


Рис. 4.11. Залежність тиску пари вольфраму від температури для граней $(110)_{\perp}$ і $(110)_{\parallel}$ (-●- – зразок №5, ---- – зразок №6 монокристалу №2 з вмістом вуглецю $3 \cdot 10^{-3}$ ваг.%).

Для з'ясування впливу вуглецю на величину анізотропії еквівалентних граней монокристалів вольфраму проводилася обробка всіх досліджених зразків в атмосфері кисню. Параметри обробки були ідентичними з тими, які використовувалися при зневуглецюванні зразка №3.

Зневуглецювання зразків №7 і №8 призводить до значної зміни параметрів сублімації (рис. 4.13), отриманих в температурному діапазоні 2650–2980°C. По-перше, зникає різниця між ними: отримані значення тисків пари для зневуглецьованого стану обох зразків задовільно укладаються на загальну

залежність. По-друге, величини тисків пари значно збільшуються в порівнянні з вихідним станом і їх температурна залежність є такою ж самою, як дані для монокристалу №1 з найменшим вмістом вуглецю.

Таблиця 4.13. Значення тиску пари для грані (110)_{||} (зразок №6 монокристалу №2 з вмістом вуглецю $3 \cdot 10^{-3}$ ваг.%).

№	T, °C	t, c	$\Delta m \cdot 10^6$, г	$P \cdot 10^5$, торр
1	2980	600	56	11,2
2	2920	600	35,2	6,98
3	2870	660	23,3	4,16
4	2830	660	18	3,19
5	2830	600	14	2,75
6	2810	600	11,9	2,3
7	2800	600	9,68	1,88
8	2800	600	9,24	1,8
9	2780	600	8,8	1,65
10	2780	600	8,8	1,65
11	2760	840	8,8	1,2
12	2750	780	6,6	0,98
13	2690	2400	10,1	0,482
14	2640	2700	10,6	0,332
15	2620	4800	9,24	0,217

Зневуглицювання зразків № 6 і 7 монокристалу № 2 призводить до менших змін параметрів сублімації, ніж для монокристала №4. Дані для зневуглицюваних станів зразків 6 і 7 наведені, на рис. 4.14, а також в табл. 4.15 в температурному інтервалі 2620–2890°C і в табл. 4.16 в інтервалі 2610–2980°C.

Після зневуглицювання відмінність в швидкостях сублімації для досліджених зразків зникає, а значення збігаються з залежністю для зневуглицюваного стану монокристалу №4 та даними, отриманими для вихідного стану монокристалу №1.

Для монокристалу №1 зневуглицювання призводить до результатів, що значно відрізняються від даних для інших монокристалів з великим вмістом

вуглецю. Дані, отримані для знеуглецьованого стану зразків № 1 і 2, наведені на рис. 4.15 і в табл. 4.17, 4.18 відповідно.

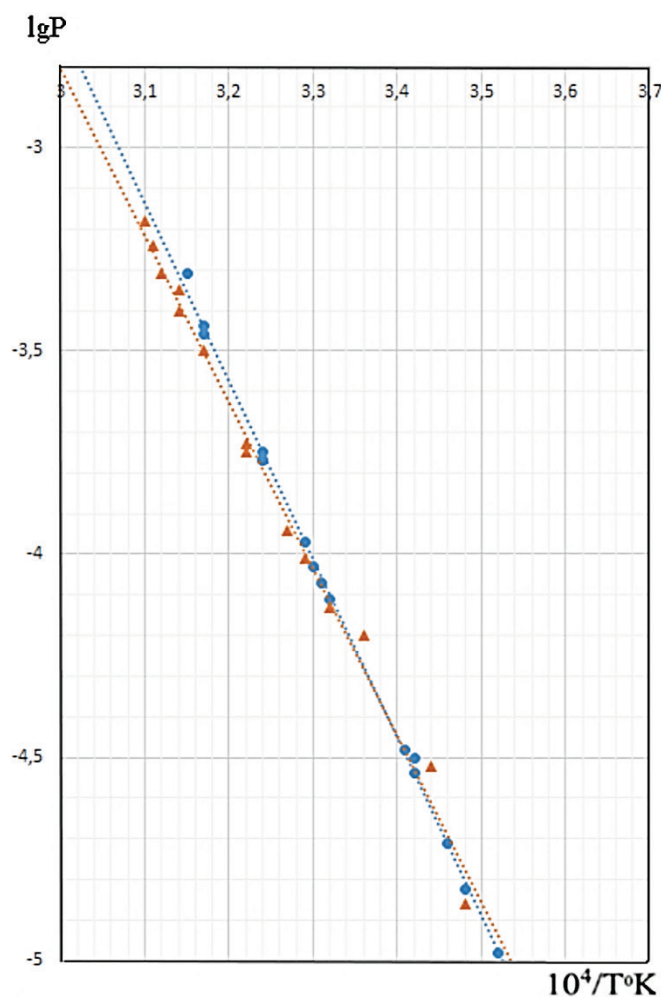


Рис. 4.12. Залежність тиску пари вольфраму від температури для вихідного стану для граней $(110)_\perp$ та $(110)_\parallel$ (-●- – зразок № 1, -▲- – зразок № 2) монокристалу № 1 з найменшим вмістом вуглецю ($1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%).

Після знеуглецювання, також як і в випадку зразка № 3, швидкості сублімації значно зростають (особливо за низьких температур), а теплота сублімації зменшується. Значення швидкостей сублімації для граней $(110)_\perp$ і $(110)_\parallel$ практично збігаються, величини теплоти сублімації дорівнюють, відповідно, 175 ± 1 ккал/моль і 178 ± 3 ккал/моль, тобто, відмінність знаходиться в межах похибки вимірювань. Таким чином, параметри сублімації для монокристала №1 після знеуглецювання істотно відрізняються від отриманих для інших монокристалів і, вірогідно, відносяться до матеріалу, вільного від вуглецю.

Таблиця 4.14. Значення тиску пари для вихідного стану для грані (110)_{||} (зразок № 1) монокристалу № 1 з вмістом вуглецю ($1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%).

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2900	600	25,08	49,4
2	2880	210	6,16	34,8
3	2880	600	18,48	36,4
4	2820	720	11	17,8
5	2810	600	8,8	17,1
6	2810	600	8,8	17,1
7	2770	1080	10,12	10,8
8	2760	1500	11,9	9,3
9	2750	1140	8,36	8,46
10	2740	780	5,28	7,81
11	2660	2100	6,16	3,33
12	2650	2400	6,6	3,12
13	2650	2700	6,6	2,88
14	2620	3600	6,16	1,94
15	2600	4320	5,72	1,49
16	2570	6600	6,16	1,04

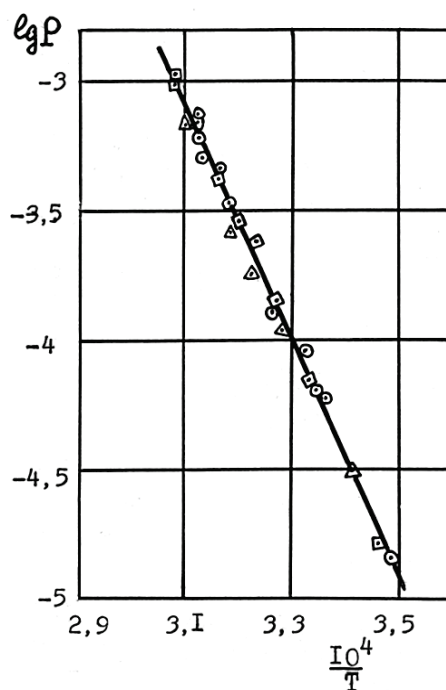


Рис. 4.13. Залежність тиску пари вольфраму від температури для зневуглицьованих зразків (№ 7 і 8) монокристала №2: ○ – для (100)_⊥; Δ – для (100)_{||}; □ – для (110)_{||}.

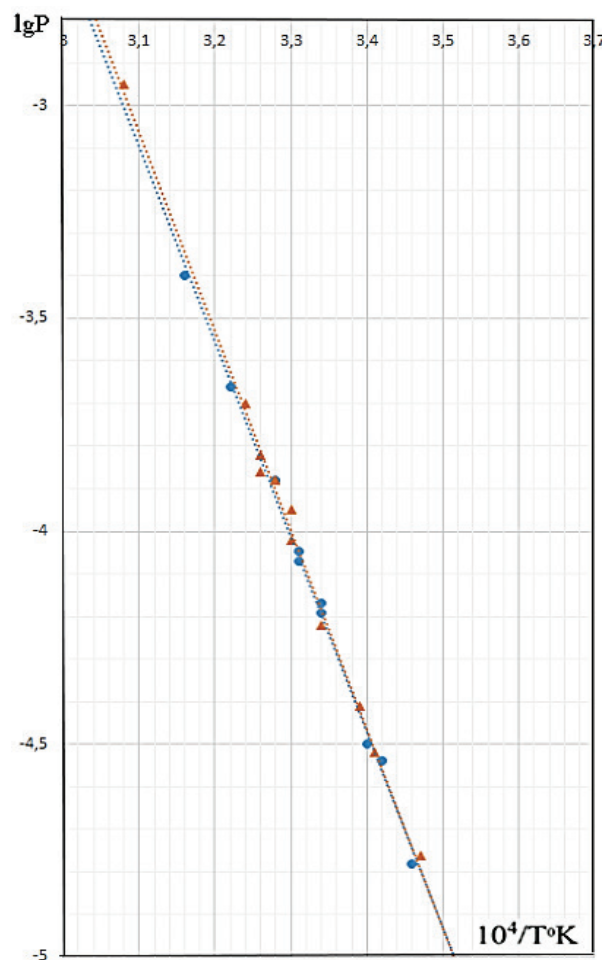


Рис. 4.14. Залежність тиску пари вольфраму від температури для граней $(110)_\perp$ і $(110)_\parallel$ (-●- – зразок № 7, -▲- – зразок № 8 монокристала №2) після знеуглецювання.

Таблиця 4.14. Значення тиску пари для грані $(110)_\perp$ (зразок № 7 монокристалу №2) після знеуглецювання.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2890	340	11,4	40
2	2830	600	12,3	24
3	2770	900	10,12	13
4	2750	960	7,48	8,99
5	2750	1200	8,8	8,46
6	2720	1200	7,04	6,7
7	2720	1260	7,04	6,42
8	2670	3000	8,36	3,17
9	2650	3600	9,24	2,91
10	2620	2700	3,96	1,66

Таблиця 4.15. Значення тиску пари для грані (110)_{||} (зразок № 8 монокристалу №2) після знеуглецювання.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^6, \text{г}$	$P \cdot 10^5, \text{торр}$
1	2980	480	44,9	112
2	2810	480	8,36	20,4
3	2800	600	7,92	15,3
4	2800	600	7,92	15,3
5	2800	600	7,04	13,7
6	2780	600	7,04	13,6
7	2760	960	9,68	11,6
8	2760	900	7,48	9,59
9	2720	1260	6,6	6,03
10	2680	1800	6,16	3,89
11	2660	3000	7,92	3,0
12	2610	5400	8,36	1,74

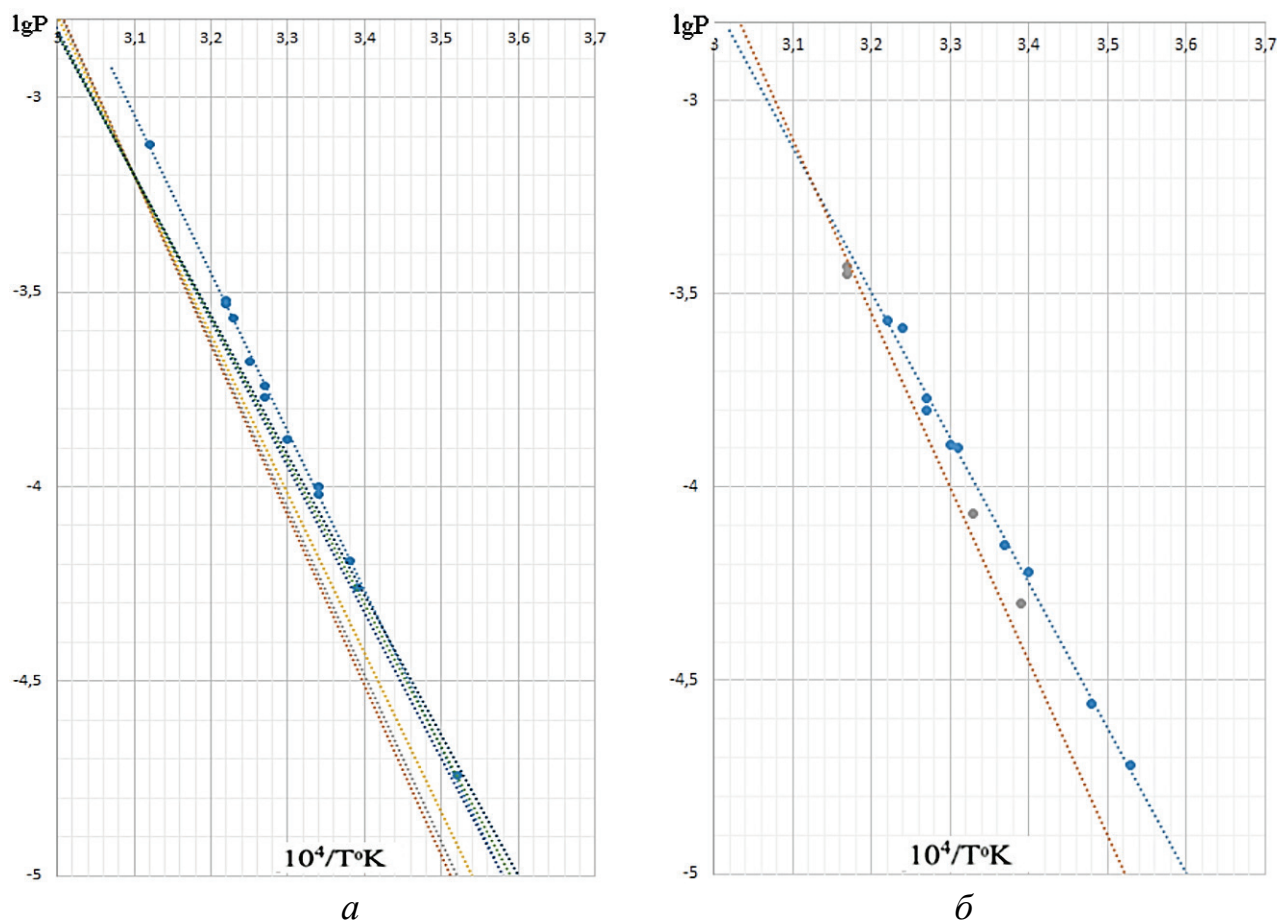


Рис. 4.15. Залежність тиску пари вольфраму від температури для зразків монокристалу №2 після знеуглецювання: а – зразок № 1, б – зразок № 2.

Таблиця 4.17. Значення тиску пари для зневуглецьованого стану (зразок № 1 монокристалу №2).

№	T, °C	t, c	$\Delta m \cdot 10^6$, г	$P \cdot 10^5$, торр
1	2940	660	41,4	75
2	2840	1320	33,5	29,7
3	2830	900	21,2	27,2
4	2780	1200	17,2	16,7
5	2780	600	9,68	18,2
6	2760	1860	21,2	13,2
7	2720	1500	13,2	10,1
8	2720	900	7,48	9,5
9	2690	1800	10,12	6,42
10	2680	1200	5,72	5,45
11	2570	3600	5,72	1,8
12	2720	1200	10,56	10
13	2800	600	10,78	21
14	2840	1500	39,2	30,4

Таблиця 4.18. Значення тиску пари для зневуглецьованого стану (зразок № 2 монокристалу №2).

№	T, °C	t, c	$\Delta m \cdot 10^6$, г	$P \cdot 10^5$, торр
1	2830	780	18,04	27,1
2	2810	600	13,2	25,6
3	2780	960	15,84	19,2
4	2780	960	14,08	17
5	2760	960	10,56	12,7
6	2750	1200	13,2	12,6
7	2700	1200	7,48	7,11
8	2670	1920	10,12	6
9	2600	4800	11,88	2,78
10	2560	5400	9,24	1,92

Отримані результати за параметрами сублімації основних кристалографічних граней монокристалів з різним вмістом вуглецю свідчать про складний характер впливу малих домішок вуглецю ($\sim 10^{-3}$ ваг.%) на сублімаційні властивості вольфраму.

Для значень теплоти сублімації спостерігається значне розходження для різних граней. Особливо великий вплив вуглець справляє на швидкості випаровування, величини яких в залежності від його концентрації можуть змінюватися в кілька разів.

Відзначимо, перш за все, що зазначені відмінності в параметрах сублімації для різних граней не пов'язані з концентраційними неоднорідностями вуглецю у вивчених монокристалах. Це підтверджується результатами, отриманими для різних зразків з одного і того ж монокристалу з однаковими гранями і однаковою орієнтацією щодо вісі росту, які, як правило, узгоджуються між собою (експериментальні значення укладаються на загальну залежність). З усіх вивчених зразків тільки в одному випадку (зразки № 1 і 3) було отримано незначне розходження (за високих температур) в параметрах сублімації для вихідного стану, що може бути віднесено за рахунок деякої неоднорідності розподілу вуглецю по монокристалах.

В результаті тривалого високотемпературного відпалу монокристалів з невеликим вмістом вуглецю ($5 \cdot 10^{-3}$ ваг.%), були з'ясовані деякі особливості впливу зазначеної концентрації С на сублімацію вольфраму і можливості зневуглецювання таким способом.

Кінетика сублімації при ізотермічному відпалі, отримана для зразка № 1 монокристалу № 1 (рис. 4.2), свідчить про складний характер процесу формування складу і структури поверхневого шару зразка при випаровуванні.

Різниця в значеннях швидкостей випаровування, отриманих для аналогічних зразків, що пройшли різну попередню температурну обробку, вказує на те, що високотемпературним відпалом можна лише частково зменшити вміст вуглецю в монокристалах вольфраму. Для вихідного стану зразка з $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % С значення швидкостей випаровування істотно менші, ніж для зразка з $1 \cdot 10^{-3}$ ваг.% С, це дозволяє стверджувати, що при концентрації вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % високотемпературним відпалом практично неможливо знизити його вміст до такого рівня, який би не впливав істотно на сублімаційні властивості. Це пов'язано з тим, що для ефективного випаровування вуглецю з поверхні вольфраму необхідні високі температури ($\sim 3000^\circ\text{C}$), а за таких

температур швидкість випаровування самого вольфраму стає істотною.

Більш ефективну очистку від вуглецю в порівнянні з високотемпературним відпалом дає відпал в атмосфері кисню, це призводить до результатів, що збігаються з даними для вихідного стану монокристалу №1 ($1 \cdot 10^{-3}$ ваг.% C). Однак, ці дані відносяться до такої концентрації вуглецю в вольфрамі, яка значно впливає на теплоту сублімації.

Таким чином, аналіз отриманих даних для всіх зразків дає підставу припускати, що при вихідному вмісті вуглецю в вольфрамі $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % навіть зневуглицювання в атмосфері кисню не призводить до повного очищення поверхневого шару від домішки вуглецю.

Дані, отримані для зневуглицюваного стану зразків монокристалу №1 показують, що повністю (до рівня відсутності впливу на ефекти сублімації) очистити вольфрам від вуглецю можливо лише за концентрації останнього не більше за $1 \cdot 10^{-3}$ ваг. %.

Вплив вуглецю на параметри сублімації вольфраму різний в залежності від його концентрації. Так, наприклад, всі зразки монокристалу №4 з вмістом вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % показують значне (в 2–3 рази) зменшення швидкостей сублімації для вихідного стану в порівнянні з монокристалом з меншим вмістом вуглецю. Це безсумнівно свідчить про те, що за такої концентрації вуглецю в інтервалі температур 2800–3000°C блокується процес сублімації.

Значний вплив вуглецю на теплоту сублімації спостерігається за менших концентрацій вуглецю. Аналіз отриманих результатів для монокристалу №1 з вмістом вуглецю $1 \cdot 10^{-3}$ ваг. % показує, що в дослідженому інтервалі температур (2500–2950°C) присутність вуглецю зменшує швидкість сублімації та збільшує теплоту сублімації на ~ 25 ккал.

Відзначимо, що механізм впливу вуглецю на поверхневі властивості складний, а відомостей з цього питання явно недостатньо для його чіткого опису.

Отримані результати для зневуглицюваного матеріалу дозволяють більш критично поставитися до раніше опублікованих даних по випаровуваності вольфраму [131, 140], так як в цих роботах очищення від вуглецю не

проводилося.

Для виявлення кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей вольфраму порівнювалися грані з різними індексами однакової орієнтації щодо вісі росту монокристала.

Для монокристалу №4 з вмістом вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % це були грані $(100)_{\parallel}$ і $(110)_{\parallel}$ (зразки № 9 і 10), а для монокристалу №1 ($1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%) — грані $(110)_{\parallel}$ і $(111)_{\parallel}$ (зразки № 2 і 5).

Для граней $(100)_{\parallel}$ і $(110)_{\parallel}$ в початковому стані зразків спостерігається значна анізотропія швидкостей і теплот сублімації. Швидкості сублімації вищі в кілька разів у грані $(100)_{\parallel}$, ніж у грані $(110)_{\parallel}$ в широкому температурному інтервалі вимірювань і тільки за високих температур ($\sim 3000^{\circ}\text{C}$) ця різниця стає незначною. Теплоти сублімації для зазначених граней також різняться і величина анізотропії сягає $\sim 20\%$.

Відзначимо, що відмінність параметрів сублімації для різних граней металевих монокристалів раніше не спостерігалася або, у всякому разі, не перевищувала похибки вимірювань.

Спостережувана анізотропія сублімаційних властивостей монокристалів вольфраму може бути обумовлена різною адсорбційною здатністю його граней. Адсорбатом у такому випадку є вуглець, він дифундує з об'єму і накопичується на поверхні, як показано експериментально [52] в кількостях, які значно перевищують його концентрацію в об'ємі.

Результати параметрів сублімації для граней $(100)_{\parallel}$ і $(110)_{\parallel}$, отримані після знеуглецювання, збігаються, що дає підставу пов'язувати наявність кристалографічної анізотропії в початковому стані з домішками вуглецю.

Це підтверджується результатами, отриманими для найчистішого з досліджених монокристалів №1. Так, для граней $(110)_{\parallel}$ і $(111)_{\parallel}$ анізотропії сублімаційних властивостей в початковому стані не спостерігається.

Для знеуглецьованих станів зразків є певна різниця в параметрах сублімації. Для грані (111) швидкості сублімації менші, а теплота сублімації більша, ніж для грані (110) . Ця різниця, вочевидь, обумовлена особливостями структури грані (111) , яка, як відомо, в ОЦК-гратці є більш пухкою гранню в

порівнянні з щільноупакованими гранями (110) і (100).

Вплив атомної структури підкладки при адсорбції електропозитивних металів на зазначених вище гранях кристала вольфраму відомий [24]. На гранях (111) і (112) вольфраму енергія адсорбції повільніше спадає зі збільшенням площі покриття, ніж на гранях (100) і (110).

Взаємодія між адсорбованими частинками на цих гранях носить різко виражений анізотропний характер і, мабуть, відрізняється підвищеним внеском ковалентної складової в міжатомних зв'язках.

У нашому випадку грань (111) відрізняється від інших досліджених граней (110) і (100) більш високою стійкістю до впливу кисню у порівнянні з С. Як уже згадувалося раніше, неодноразове знеуглецювання в атмосфері кисню не призводить до змін сублімаційних властивостей, отриманих для інших граней. Це може бути пов'язано з особливостями міжатомного зв'язку вуглецю з вольфрамом на грані (111).

Порівняння даних для еквівалентних граней монокристалів вольфраму, що відрізняються напрямком щодо вісі росту, показує наявність анізотропії параметрів сублімації, величина якої залежить від концентрації вуглецю в монокристалах. Для монокристалу № 4 з вмістом вуглецю $5 \cdot 10^{-3}$ ваг. % величина анізотропії сублімаційних властивостей найбільша, зі зменшенням вмісту вуглецю вона зменшується і за його концентрації у $1 \cdot 10^{-3}$ ваг. % практично зникає.

Що стосується низьких значень теплот сублімації, отриманих для граней (110) монокристалу № 4 в порівнянні з іншими монокристалами, то вони, ймовірно, пов'язані з різними механізмами сублімацій за низьких і високих температур вимірювань. Так, за низьких температур ($\sim 2600^\circ\text{C}$) на поверхні зразка утворюються карбіди, що призводить до збільшення швидкостей сублімації, тоді як за високих температур ($\sim 3000^\circ\text{C}$) внаслідок збільшення розчинності вуглецю на поверхні зразка утворюється твердий розчин вуглецю в вольфрамі, що призводить до зменшення швидкості сублімації. Сумарний ефект цих двох процесів призводить до зменшення значень теплот сублімації, що визначаються їх експериментальними даними в інтервалі температур 2520–

3060°C.

Відзначимо, що зникнення відмінності в швидкостях сублімації для граней $(100)_\perp$ і $(100)_\parallel$ за температур $\sim 3000^\circ\text{C}$ може бути пояснено збільшенням розчинності вуглецю в вольфрамі за високих температур і його переходом з поверхні в об'єм.

У тих монокристалах, де відмінність властивостей для вихідного стану зразків спостерігається досить чітко, після видалення вуглецю ця відмінність зникає. Це дає підставу припускати, що наявність вуглецю, в основному, зумовлює відмінність у властивостях для еквівалентних граней, орієнтованих по-різному по відношенню до вісі росту монокристалу.

Для пояснення виявленого явища анізотропії параметрів сублімації еквівалентних граней монокристалів вольфраму потрібні дані за іншими властивостями цих граней. Більш детальне вивчення механізму впливу вуглецю на властивості монокристалів вольфраму із залученням інших методів дослідження буде розглянуто в наступному параграфі цього розділу.

4.4 Анізотропія атомної будови та електронних властивостей монокристалів вольфраму

Анізотропія фізичних властивостей металевих монокристалів на різних кристалографічних гранях загальновідома. З точки зору теорії металів [143] ці особливості в ряді випадків можуть бути пов'язані з анізотропією поверхні Фермі, яка однозначно описує поведінку електронів в металі і залежить від його кристалічної структури. Істотним при цьому є те, що досконалий кристал має однакові властивості в еквівалентних площинах і напрямках. Однак, як буде показано нижче, в металі з ОЦК-граткою може виникнути ситуація, коли однаковість властивостей в еквівалентних напрямках в кристалі порушується.

При дослідженні еквівалентних граней монокристалів вольфраму (див. розділ 4.3) була виявлена анізотропія параметрів випаровування. Існування цієї анізотропії пов'язувалося з наявністю домішок вуглецю. З метою з'ясування механізму впливу вуглецю вивчався комплекс властивостей для різних

еквівалентних і нееквівалентних граней монокристалів вольфраму.

Для дослідження атомної структури використовувався рентгеноструктурний метод. Для дослідження анізотропії поверхні Фермі в еквівалентних кристалографічних напрямках був застосований метод позитронної анігіляції [144], а термодинамічні властивості еквівалентних і нееквівалентних граней кристала вольфраму вивчалися з використанням вже описаного вище методу випаровування за високих температур.

Сукупність зазначених методів дозволила отримати інформацію як про атомну структуру і електронні властивості, так і про параметри випаровування для одних і тих самих досліджуваних кристалів.

Вивчалися властивості монокристалів вольфраму з орієнтуванням вісі росту $[100]$ і $[110]$. Зразки для дослідження переліченими методами виготовлялися електроіскровою різкою монокристалів по площинах (100) і (110) з точністю $\pm 20'$, орієнтованих перпендикулярно (\perp) і паралельно (\parallel) вісі росту. До вимірювань зразки відпалювали при температурі 2900°C в вакуумі $5 \cdot 10^{-10}$ торр протягом 1,5 години. У цих умовах з кристала видаляються всі домішки, крім вуглецю. Початковий вміст вуглецю в зразках наведено в табл. 4.19.

Таблиця 4.19. Початковий вміст вуглецю в зразках монокристалів вольфраму з орієнтуванням вісі росту $[100]$ і $[110]$, а також параметр ґратки, дані позитронної спектроскопії та значення теплоти сублімації.

Кристал	Орієнтація	Вісь росту [HKL]	Вміст вуглецю	$f_0 = \frac{N(0)}{N(10)}$	$d_0, \text{\AA}$	На 25 знятті шару		Q_s ккал/моль
						f_1	$d, \text{\AA}$	
1	$(110)_\perp$	$[110]$	$6 \cdot 10^{-3}$	5,8	$3,1663/\sqrt{2}$	-		170 ± 3
	$(110)_\parallel$			6,6	$3,1679/\sqrt{2}$	-		200
2	$(100)_\perp$	$[100]$	$5 \cdot 10^{-3}$	5,55	3,1681	5,52	3,1670	185 ± 3
	$(100)_\parallel$			6,2	3,1643	6,3	3,1640	160
3	$(110)_\perp$	$[110]$	$1 \cdot 10^{-3}$	5,33	-	-		$\frac{185}{175} \pm 3$
	$(110)_\parallel$			5,43	-	-		$\frac{185}{175}$

Примітка. В графі Q_s у «знаменнику» наводиться значення після додаткового знеуглецювання.

4.4.1 Позитронна анігіляція в монокристалах вольфраму

Для дослідження анізотропії поверхні Фермі в еквівалентних кристалографічних напрямках було застосовано метод позитронної спектроскопії [144]. Традиційні (резонансні) методи визначення форми поверхні Фермі базуються на вимірюванні параметрів, що залежать від часу релаксації електронів, а тому відповідні експерименти потребують низьких температур, великих магнітних полів та високої чистоти і досконалості монокристалів. На відміну від них, результати методу позитронної спектроскопії не залежать від часу релаксації електронів, а тому дозволяють вивчати не тільки чисті метали, а й сплави, та не потребують перерахованих вище умов експерименту. Особливістю зазначеного методу є його висока чутливість до зміни структури [144].

Вимірювання кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ) проводилося на установці УА-64 з кутовим розподілом 0,9 мрад. Для площин $(100)_{\parallel}$ і $(110)_{\parallel}$ напрям росту монокристала збігався з віссю, що з'єднує детектори, а для перетинів $(100)_{\perp}$ і $(110)_{\perp}$ напрям вісі росту був перпендикулярним до вісі, що проходить через детектори. Вимірювалося співвідношення $f_0 = N(0) - N(10)$, де $N(0)$ і $N(10)$ – швидкості рахунку співпадінь (тобто частоти реєстрації анігіляційних гама-квантів, що розлітаються) при $\theta = 0$ і $\theta = 10$ мрад, де θ – відхилення кута між напрямками розльоту гама-квантів від значення у π рад. Похибка у вимірюванні становила 2%.

Результати, наведені в табл. 4.8, чітко вказують на те, що величина f_0 для зразка з гранню $(110)_{\perp}$, вирізаного перпендикулярно вісі росту, менша, ніж f_0 для зразка з гранню $(110)_{\parallel}$, вирізаного паралельно вісі росту, на 12%. Для зразка з орієнтацією $(100)_{\perp}$ f_0 менша, ніж для зразка з орієнтацією $(100)_{\parallel}$ на 11,6%. Необхідно відзначити, що зазначений ефект не змінюється як у вихідному стані зразків, так і після відпалу за високих температур.

Це вказує на відсутність впливу дефектів, так як зазвичай зростання величини f_0 спостерігалось раніше [145] в зв'язку з утворенням дефектів і

обумовлено захопленням ними позитронів. Оскільки густина дислокацій росту в досліджених кристалах дуже мала, а спостережувана зміна величини f_0 відповідала б зміні густини дислокацій приблизно на 4 порядки [144], то, дія дислокацій або вакансій на форму КРАФ в даному випадку виключається. Що стосується домішок, тут слід мати на увазі вплив атомів вуглецю, які, як показано вище, дуже важко видаляються з тугоплавких кристалів з ОЦК-гратками (див. також [146]). Якщо припустити, що атоми вуглецю захоплюють позитрони, то для зазначеної концентрації вуглецю всі акти анігіляції мають відбуватися на центрах захоплення і вимірювані анігіляційні характеристики мають давати інформацію тільки про ці центри захоплення. Тоді анігіляційні характеристики для еквівалентних площин не повинні відрізнятися.

Спостережувана зміна величини f_0 для еквівалентних площин, тобто в залежності від орієнтації кристала відносно його вісі росту, може бути обумовлена зміною самої поверхні Фермі досліджуваних кристалів. Це означає, що розподіл електронів за імпульсами, який реєструється як розподіл анігілюючих пар по z -компоненті їх повного імпульсу, також відрізняється для зазначених випадків. Це передбачає, що міжплощинні відстані d_0 в еквівалентних для досконалого кристалу напрямках повинні в реальних кристалах відрізнятися між собою.

Для перевірки можливого впливу концентраційних неоднорідностей в розподілі домішок на анігіляційні характеристики зразків з еквівалентними площинами $(100)_{\parallel}$ були повторно виміряні величини f_1 після зняття травленням шару завтовшки 25 мкм. Дані, наведені в табл. 4.19 показують, що істотних змін f_1 після зняття шару не спостерігається, тобто причиною розбіжності значень f_0 для еквівалентних граней зразків № 1 і 2 є неоднорідність розподілу домішок в об'ємі монокристалів, а не в їх приповерхневих шарах. При цьому зразки кристала № 3, які мали низький вміст вуглецю, дали близькі значення параметра f_0 для еквівалентних граней $(110)_{\perp}$ і $(110)_{\parallel}$ (табл. 4.19).

Таким чином, загальний висновок з розглянутих фактів полягає в тому, що зміна співвідношення $f = N(0)/N(10)$ в залежності від орієнтування еквівалентних площин кристала по відношенню до вісі росту, зумовлена

відповідними змінами (спотвореннями) симетрії всього кристалу.

Поряд з цим слід зазначити, що хоча зміна відношення f не відображає безпосередньо взаємодії позитронів з домішками або їх розподілу в кристалі, останній грає вирішальну роль у формуванні дислокаційної структури при рості кристалу, яка має важливе значення у визначенні тонкої симетрії кристала. З іншого боку, можна вважати, що і взаємодія домішок з ростовими дислокаціями, так само як і сама дислокаційна структура, що формується при цьому, визначає кінцеву величину спотворень симетрії кристалу.

Розглядаючи взаємозв'язок вимірюваної величини $f=N(0)/N(10)$ з параметрами, що характеризують структуру кристалічної ґратки, можна визначити, принаймні якісно, в якій мірі величина f відображає зміну параметричних характеристик кристалічної ґратки.

Як відомо, в моделі незалежних частинок розподіл імпульсів \vec{P} анігілюючих пар (він же сумарний імпульс анігіляційних гама-квантів) дається виразом [144]:

$$\rho(\vec{P}) = \sum_{k,k'} f_{-}(\vec{k}) f_{+}(\vec{k}') \left| \int \psi_{\vec{k}}^{-}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}^{+}(\vec{r}) e^{-i\vec{P}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (4.4)$$

де $f_{-}(\vec{k}) f_{+}(\vec{k}')$ – ймовірність анігіляції електрона (+) і позитрона (–) в станах з хвильовими векторами k і k' відповідно, а $\psi_{\vec{k}}^{-}(\vec{r})$ і $\psi_{\vec{k}'}^{+}(\vec{r})$ – хвильові функції позитрона і електрона в цих станах. За кімнатної температури термалізований в кристалі позитрон знаходиться практично в основному стані з $\vec{k}' \rightarrow 0$, а його больцманівська функція розподілу $f_{+}(\vec{k}') \rightarrow \delta(\vec{k}')$, функція ж Фермі електрону $f_{-}(\vec{k})$ слабо відрізняється від 1 в межах поверхні Фермі і від 0 поза нею, тому можна написати:

$$\rho(\vec{P}) = 2 \sum_{\vec{k}} \left| \int \psi_{\vec{k}}^{-}(\vec{r}) \psi_0^{+}(\vec{r}) e^{-i\vec{P}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (4.5)$$

де $\psi_0^{+}(\vec{r})$ – позитронна хвильова функція при $\vec{k}' = 0$, а сума береться по всіх станах (\vec{k}) електронів усередині поверхні Фермі. Множник 2 враховує, що стани

двічі зайняті електронами з різними спінами.

Крива кутової кореляції від монокристалу, виміряна в нашому випадку спектрометром зі стандартною довгоцилінною геометрією, відповідає пласкому перетину в розподілі імпульсів:

$$N(\theta) \sim N(P_Z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{P}) dP_X dP_Y = 2\pi \int_{P_Z}^{\infty} \rho(\vec{P}) p dp , \quad (4.6)$$

де $P_z \approx mc\theta$ – z -компонента імпульсу електрона, що анігілює в стані $\vec{P} = \hbar \vec{k}$ з $k_z \approx \frac{mc}{\hbar} \theta$, $p^2 = (P_X)^2 + (P_Y)^2$, m – маса спокою електрону, c – швидкість світла. З використанням Фур'є перетворення вираз (4.6) може бути представлений як:

$$\rho(\vec{P}) = V^* \sum_{\vec{k}, \vec{G}} |A_{\vec{G}}(\vec{k})|^2 \delta(\vec{P}/\hbar - \vec{k} - \vec{G}) , \quad (4.7)$$

де V^* – об'єм оберненої ґратки, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, $A_{\vec{G}}(\vec{k})$ – Фур'є компонента, що дорівнює

$$A_{\vec{G}}(\vec{k}) = \int e^{-(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}) \psi_0^+(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (4.8)$$

$$\vec{P}/\hbar - \vec{k} = \vec{G}, \quad G = \frac{2\pi}{d_G} , \quad (4.9)$$

тут d_G – відстань між площинами прямої ґратки, які задаються вектором \vec{G} , а інтеграл у (4.8) береться за об'ємом елементарної комірки. Тоді розподіл імпульсів (4.6) можна подати так:

$$N(\theta) \propto \iint_{-\infty}^{\infty} dP_X dP_Y \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}} |A_{\vec{G}}(\vec{k})|^2 \delta(\vec{P}/\hbar - \vec{k} - \vec{G}) . \quad (4.10)$$

Цей вираз показує, що кожен електрон з хвильовим числом \vec{k} дає внесок в анігіляцію не тільки при $\vec{P}/\hbar = \vec{k}$, а й при $\vec{P}/\hbar = \vec{k} + \vec{G}$ ($\vec{G} \neq 0$) з відносною вагою $|A_{\vec{G}}(\vec{k})|^2$.

Оскільки термалізовані позитрони повинні бути практично у стані спокою ($P_+ \rightarrow 0$), то кутовий розподіл γ -квантів відображає розподіл імпульсу

електрона в твердому тілі перед анігіляцією. Якщо криву кутової кореляції представити як суперпозицію анігіляційних вкладів від електронів провідності і електронів йонного остову, то для $\theta=0$ можна записати $N(0)=N_p(0)+N_g(0)$, де індекси p і g відносяться до імпульсного розподілу для електронів провідності і йонних остовів відповідно.

Беручи до уваги, що при $\theta=10$ мрад величина $N(10)$ визначається тільки внеском від електронів йонних остовів, отримаємо:

$$\frac{N(0)}{N(10)} = \frac{N_p(0)}{N_g(10)} + \frac{N_g(0)}{N_g(10)}. \quad (4.11)$$

Це відношення істотно залежить від параметрів ґратки d (див. (4.9)). З аналізу виразу (4.11) випливає, що при деформації ґратки без порушення атомної періодичності змінюються як об'єм оберненої ґратки, так і відповідні вектори оберненої ґратки. Це повинно призводити до зміни форми кривої $N(\theta)$, причому величина цієї зміни для різних кристалографічних граней повинна бути різною і визначатися реальною (не в наближенні слабо взаємодіючих електронів) топологією поверхні Фермі.

4.4.2 Параметри кристалічної структури вольфраму

Для визначення параметрів ґратки монокристалів вольфраму з виведеною площиною використовувалася установка ДРОН-1 з монохроматичним випромінюванням Мо і монохроматором з кристала LiF. Калібрування дифрактометра проводилося за положенням відбиття від монокристалу кварца. Параметри ґратки для граней кристалу W(110) визначалися за третім порядком відбиття, а для граней кристалу W(100) – за шостим порядком. Похибка вимірювання параметра ґратки становила $\pm 0,0002$ Å. Наведені в таблиці 4.19 величини міжплощинних відстаней (d_0) для еквівалентних площин кристала показують, що вони відрізняються одна від одної. Це узгоджується якісно з прогнозом, зробленим на основі даних по зміні анігіляційних характеристик.

Істотною, однак, тут є та обставина, що відмінності в анігіляційних

параметрах для еквівалентних площин відповідає відмінність і в міжплощинних відстанях. Максимальна кутова відстань між дифракційними максимумами для еквівалентних площин $(110)_\perp$ і $(110)_\parallel$ становить $\Delta\varphi = 0,14^\circ$ (для випромінювання $K_\alpha\text{Mo}$). Напівширина цих максимумів однакова і дорівнює $b_\perp = b_\parallel = 0,10^\circ$. З урахуванням кутових положень максимумів для інших двох еквівалентних площин типу (110) можна очікувати, що лінія (110) від полікристалічного зразка вольфраму буде істотно розширеною. Дійсно, напівширина для відбиття (110) від полікристалічного зразка, виготовленого шляхом подрібнення монокристалу з подальшим відпалом при 1500°C протягом 0,5 години, виявилася рівною $0,32^\circ$, тобто більше суми $\Delta\varphi + 2b = 0,24^\circ$. Це вказує на причину того, чому у всіх попередніх структурних дослідженнях полікристалів вольфраму зазначені вище спотворення ґратки не спостерігалися, хоча ці об'єкти безсумнівно містили вуглець в якості домішки.

Дані, наведені в табл. 4.19, свідчать про складний характер спотворень кристалічної ґратки вольфраму. Завдяки відмінності в значеннях d для двох еквівалентних і взаємоперпендикулярних площин типу (110) одна грань куба зазнає ромбічного спотворення, а завдяки відмінності в d для двох еквівалентних і взаємоперпендикулярних граней типу (100) виходить тетрагональне спотворення. Спільне дія цих двох типів спотворень обумовлює ромбічно-тетрагональне спотворення кубічної ґратки вольфраму.

Зазначене вище спотворення поверхні Фермі (ПФ) принципово відрізняється від спотворення в сплавах типу заміщення $\alpha\text{-Cu-Al}$ [145]. В останньому випадку додавання Al до Cu не призводить до додаткової анізотропії для еквівалентних напрямів в кристалі. Для розглянутого тут випадку з вольфрамом характерне спотворення ПФ викликано втіленими атомами вуглецю і є, ймовірно, наслідком анізотропного характеру взаємодії атомів вуглецю з атомами вольфраму. Це якісно показано при дослідженні теплоти сублімації для різних типів еквівалентних площин кристала.

Спотворення форми ПФ має привести до аномальної зміни фізичних властивостей. Так як зміна властивостей через анізотропію ПФ по еквівалентним напрямам повинна носити анізотропний характер, то, перш за

все, доцільно досліджувати поверхневі властивості, пов'язані з окремими еквівалентними гранями кристалу. Відомо, що електронна структура кристалу суттєво впливає на міжатомні зв'язки. Тому спотворення поверхні Фермі в зв'язку з її анізотропією в еквівалентних кристалографічних площинах має вплинути не тільки на об'ємні властивості, але й на сублімаційні властивості поверхні досліджуваного кристала.

Перш за все відзначимо наявність анізотропії теплоти сублімації для еквівалентних атомних площин, причому теплота сублімації більша для тієї грані, для якої міжатомна відстань більша.

Кристал № 3 для граней типу (110) не може виявити такого ефекту, тому що вміст вуглецю в ньому значно менший, ніж в інших кристалах, а після додаткового зневуглецювання при 1900°C в потоці кисню [147] протягом 20 год. значення Q_s знизилося, але залишилося однаковим для еквівалентних граней.

Хоча сам факт анізотропії властивостей в світлі викладеного не є несподіваним, проте, зазначена якісна кореляція між енергією сублімації і міжплощинною відстанню на перший погляд здається парадоксальною.

Для пояснення цього будемо виходити із спрощеної моделі металів [148], згідно з якою d -смуга перехідного металу складається з двох d -підсмуг, одна з яких описується дифузійними функціями (зв'язуючими), а інша — локалізованими (антизв'язуючими) хвильовими функціями.

Можна вважати, що енергія міжатомного зв'язку для перехідних металів визначається різницею числа електронів в зв'язуючих підсмугах, причому в ОЦК-гратці електрони, що знаходяться в сполучних станах, утворюють ковалентний зв'язок з сусідніми атомами. Ковалентний зв'язок змінюється зі зміною міжатомної відстані.

У чистій ОЦК-гратці збільшення міжплощинної відстані для заданої грані кристала має відповідати ослабленню міжатомного зв'язку, тому що ступінь насичення ковалентного зв'язку зменшується. Однак, цей «дефект зв'язку» може бути скомпенсований або навіть посилений, якщо в міжвузлях ґратки впровадити відповідний атом, який може своїми електронами утворити

«додаткові» ковалентні зв'язки. Виходячи з взаємодії між домішковими атомами втілення і *d*-перехідними металами можна припустити [148], що зазначеним вимогам задовольняють атоми вуглецю. Останні можуть займати або октаедричні, або тетрагональні позиції в ґратці ОЦК-металів. Зазначена анізотропія структури (атомної та електронної) свідчить про анізотропію електронної конфігурації атомів вуглецю.

На основі отриманих результатів можна зробити наступні висновки.

Анізотропія поверхні Фермі в еквівалентних площинах обумовлена атомами вуглецю з анізотропною електронною конфігурацією. З цим має бути пов'язано впорядковане розташування атомів вуглецю. З двох можливих положень атомів вуглецю в міжвузлях ґратки вольфраму перевага віддається тетраедричним положенням, про що свідчить зміна міжплощинних відстаней як для площин (100), так і для (110) [149].

Відзначимо також, що, крім вищеописаних експериментальних фактів, спостерігалася також зміна емісійних і адсорбційних властивостей для еквівалентних граней досліджених кристалів [37].

4.5 Вплив легування ренієм на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму

Відомо, що легування Re впливає на фізичні властивості монокристалів [150–152]. Окрім того, на монокристалах W з вмістом (10^{-2} – 10^{-1}) ат.% C встановлено зв'язок між об'ємними та поверхневими властивостями [51], а при дослідженні стану C встановлено [57], що основний вплив C здійснює у розчиненому стані в ґратниці W. Існує думка про зростання розчинності C в ОЦК тугоплавких металах VI А групи (наприклад, W) у присутності Re [153]. Враховуючи вплив C на випаровування W, можна очікувати посилення цього впливу в W, легovanому Re. З цією метою в даній роботі вивчено сублімацію монокристалів W–Re з різним вмістом Re і C.

Оскільки було виявлено відмінність параметрів сублімації монокристалів W в еквівалентних кристалографічних напрямках [57], по-різному орієнтованих

відносно вісі росту, в даній роботі також вивчалася сублімація зразків W–Re, вирізаних по однакових площинах (100), що перпендикулярні та паралельні напрямом росту. Такі дослідження викликають науковий інтерес та дозволяють давати практичні рекомендації відносно поведінки легованих монокристалів W за високих температур у вакуумі.

Вивчалися монокристали W–Re 2-х партій, отриманих на основі хімічно чистого W (99,98 % ваг.) і W (99,92 % ваг.), що відрізняються кількістю домішок втілення.

Таблиця 4.20. Орієнтаційні та сублімаційні характеристики зразків W–Re, концентрації в них ренію і вуглецю.

№ партії	№ зразка	Орієнтація	Концентрація C, ат.%	Концентрація Re, ат.%	Теплота сублімації ΔH (кДж/моль)
1	1	(001) _⊥	$4,6 \cdot 10^{-2}$	2,6	850±8
	2	(001) _⊥	$4,6 \cdot 10^{-2}$	3,8	840±8
2	3	(001) _⊥	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,1	575±12
	4	(001) _⊥	$1,5 \cdot 10^{-1}$	4,2	705±12
	5	(100) _∥	$1,5 \cdot 10^{-1}$	4,2	620±12

Монокристали орієнтації [001] ($\pm 1^\circ$) вирощували електроннопроменевою безтигельною зонною плавкою в однокових умовах. Зразки виготовляли електроіскровою різкою монокристалів за різними площинами {100} з точністю 20', а саме, перпендикулярними (\perp) та паралельними (\parallel) напрямом росту (рис. 4.16). Зразки являли собою диски діаметром 10 мм і завтовшки 2 мм. Орієнтаційні характеристики зразків, вміст C та Re наведено в таблиці 4.20. Для видалення деформованого шару поверхні зразків шліфували механічно та полірували електролітично. Перед визначенням швидкості випаровування, зразки відпалювали за температури 3170 К у вакуумі 10^{-7} Па протягом кількох годин. Домішки втілення O, H, N в процесі відпалу видалялися, внаслідок чого

швидкість сублімації стабілізувалася. Контроль за знегажуванням зразків здійснювався за допомогою мас-спектрометру АПДМ-1 і вважався закінченим, коли за найвищої температури відпалу вакуум у камері був не нижчий за 10^{-7} Па.

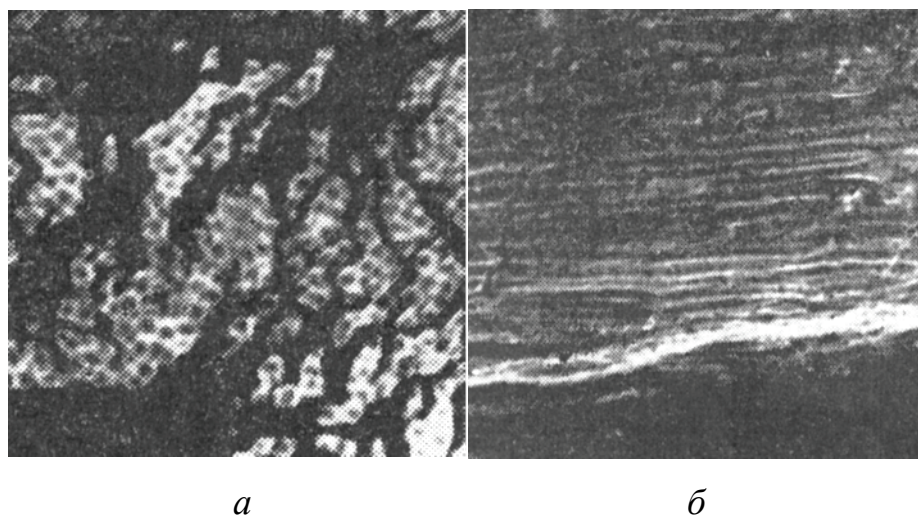


Рис. 4.16. Субструктура монокристалу W–Re, вирізаного перпендикулярно (а) і паралельно (б) вісі росту.

Швидкість сублімації визначали методом випаровування з відкритої поверхні в вакуумі з мікрогравітаційним контролем кількості речовини, що випаровувалася (див. [50] та розділ 2).

Залежність тиску пари від температури для зразків № 1 і 2 сплавів з I партії, що містять меншу кількість С (табл. 4.19), вказує на значний вплив легування (рис. 4.17). При вмісті Re на рівні 2,6 ваг% швидкість сублімації зростає вдвічі у порівнянні зі швидкістю для W з $1,5 \cdot 10^{-2}$ ваг% С [57], а при 3,8 ваг. % Re — у шість разів. Оскільки зростання швидкості для кожного із сплавів однакове у всьому температурному інтервалі досліджень, теплота сублімації H_T також однакова і співпадає з експериментальними значеннями теплоти для W. Зростання швидкості сублімації монокристалів W при легуванні Re зумовлено більш високим рівнем випаровування Re через те, що при 3000 К пружність його пари майже на порядок вища за пружність пари W [81].

Значення параметрів сублімації для зразків № 3–5 з II партії з високим вмістом С істотно відрізняються від таких для партії I. У всіх зразків партії II

спостерігається значне зниження швидкості та теплоти сублімації (рис. 4.17–4.19, табл. 4.20). За температури 3200 К швидкість сублімації для зразків № 3, 4 вдвічі менша за швидкість сублімації W, і у 25 разів менша за дані для зразків № 1, 2 W–Re. З підвищенням температури відмінність у швидкостях сублімації для сплавів різного складу за Re і C зростає як між собою, так і у порівнянні з чистим W. Як результат, змінюються нахили прямих температурної залежності тиску пари $\lg P-1/T$, а також енергії сублімації, що визначаються з цих нахилів. Для зразка W з 1 ваг.% Re та з більш високим вмістом C швидкість сублімації значно знижується.

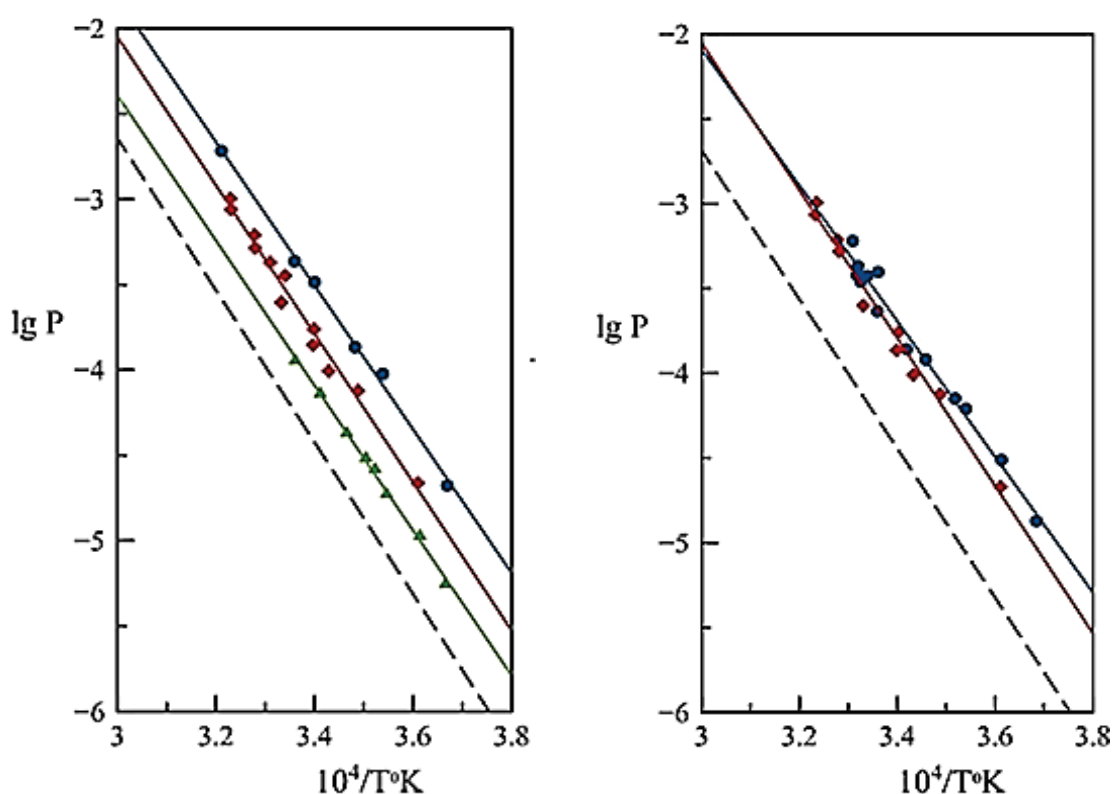


Рис. 4.17. Температурна залежність тиску пари сплаву W–Re з вмістом вуглецю $4,6 \cdot 10^{-2}$ ат.% для граней (001) \perp (зразки № 1 — ліворуч, № 2 — праворуч): Δ — W–2,6 ат.%Re, \circ — W–3,8 ат.%Re, \square — W–0,1 ат.% Re після відпалу при 2900°C впродовж 0,5 ч; - - - — чистий W.

Раніше зростання стримуючого впливу C з концентрацією від $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ ваг% на процес сублімації було виявлено на монокристалах W (див. [57] та початок даного розділу). Цей вплив зумовлений підвищенням вмісту C у

розчиненому стані в ґратці W. Тому підсилення ефекту стримування сублімаційних процесів в зразках № 3, 4 W–Re у порівнянні з W можна пов’язати з підвищенням концентрації C в твердому розчині при легуванні Re. В якості опосередкованого експериментального підтвердження зростання розчинності C у W у присутності Re можна навести дані роботи [110]. Вивчення концентраційних залежностей внутрішнього тертя в монокристалах Mo–Re (0,1–5,0 ат.%) показало, що зростання кількості атомів C в атмосфері Коттрелла та ступеня закріплення дислокацій з підвищенням концентрації Re в розчині слід очікувати й для монокристалів W–(0,1–4,2)ат.%Re. Зростання стримуючого впливу розчиненого C на сублімацію монокристалів W–Re у порівнянні з W проявляється в зниженні швидкості сублімації та нахилу прямих залежності тиску пари від температури (теплоти сублімації).

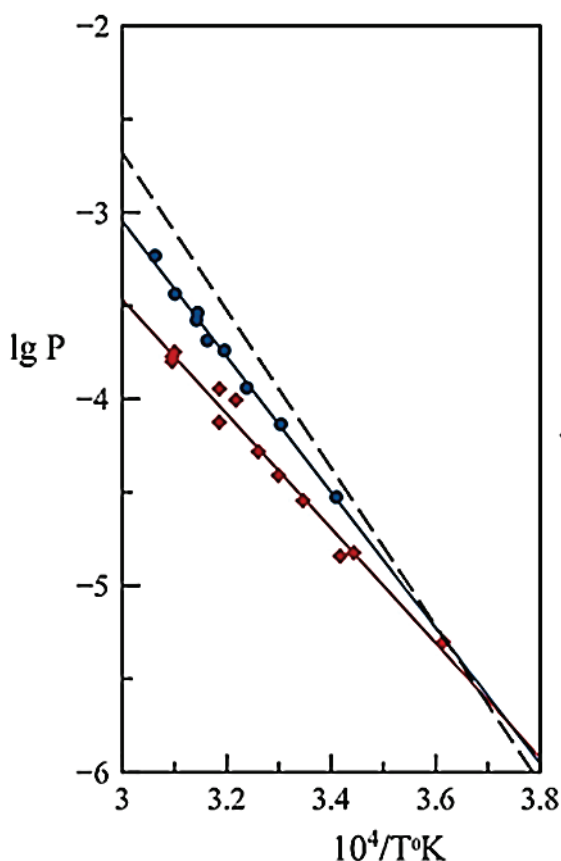


Рис. 4.18. Температурна залежність тиску пари сплаву W–Re (зразки № 3, 4): \square — W–0,1 ат. Re ($1,5 \cdot 10^{-1}$ ат.%C), \circ — W–0,1 ат.% Re після відпалу при 2900°C впродовж 0,5 ч; - - - — чистий W.

Характер залежності тиску пари від температури у зразках W та W–Re,

що містять С, визначається відмінністю його станів за різних температур. При підвищенні температури збільшення концентрації С в твердому розчині та його перерозподіл по міжвузлях ґратки призводять до зменшення швидкості сублімації. Це може свідчити про збільшення енергії зв'язку атомів W, що випаровуються. При зниженні температури перехід частини вуглецю в карбіди з більш високою пружністю пари має призводити до підвищення швидкості сублімації [53]. В результаті дії цих двох конкуруючих факторів відбувається або зменшення нахилу прямих $\lg P - (1/T)$ (та величини теплоти сублімації), отриманих для W з $7,6 \cdot 10^{-2}$ ат.% С в [57], або злам прямих, як в [53] і даній роботі для W–Re II партії.

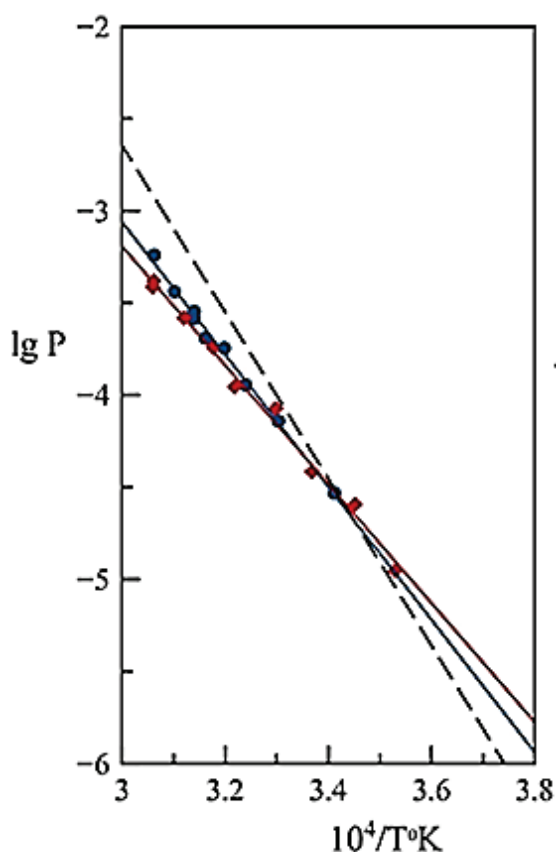


Рис. 4.19. Температурна залежність тиску пари для еквівалентних граней монокристалів сплаву W–4,2 ат.%Re ($1,2 \cdot 10^{-1}$ ат.%C) (зразки № 4,5): \circ — (001) \perp , \square — (100) \parallel ; - - - — чистий W.

Порівняння параметрів сублімації для зразків з різним вмістом С показує, що його вплив призводить до зменшення теплоти сублімації зі збільшенням концентрації. Цей вплив найбільш помітний для зразка № 3 W–0,1 ат.%Re

(табл. 4.20). Зменшення концентрації C в зразку шляхом відпалу за температури 2900°C протягом 30 хв призводить до збільшення швидкості випаровування за високих температур та її зменшення за низьких (рис. 4.18), що збільшує нахил залежності $\lg P - (1/T)$.

Аналіз отриманих результатів для зразків II партії вказує на невідповідність між величинами теплоти і швидкості сублімації (меншим значенням теплоти відповідає більш низька, а не більш висока швидкість). Тому теплота сублімації в зразках W та $W\text{--Re}$, що містять C , є певною «ефективною» енергією, що характеризує кут нахилу залежності $\lg P - (1/T)$, і величина зміни теплоти від вмісту C якісно характеризує вплив C на процеси сублімації. Характеристикою, що більш точно відображає зміну енергії зв'язку атомів в ґратниці з температурою, є швидкість сублімації. Порівняння швидкості сублімації в зразках № 3, 4 $W\text{--Re}$ за однакових температур дозволяє стверджувати, що зменшення швидкості при підвищенні вмісту C свідчить про зростання енергії міжатомного зв'язку. Воно може відбуватися за рахунок збільшення ковалентних зв'язків атомів в ґратниці W , зумовлених присутністю вуглецю в твердому розчині.

Щодо збільшення швидкості сублімації зразка № 4 у порівнянні зі зразком № 3, то воно пов'язано не лише зі меншим вмістом C у ньому, але і з більшою концентрацією Re . Зменшення вмісту C збільшує нахил прямої для зразка № 4, а зростання вмісту Re майже однаково зміщує залежність $\lg P - (1/T)$ вгору протягом усього досліджуваного температурного інтервалу.

Тобто має місце конкурентний вплив домішок Re і C на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму, а саме, збільшення концентрації ренію призводить до зростання, а збільшення кількості розчиненого вуглецю до зменшення швидкості випаровування. За менших концентрацій C (до $3 \cdot 10^{-3}$ ваг. %) переважає ефект, обумовлений додаванням ренію, а за більших концентрацій (від $8 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C) визначальним стає вплив вуглецю.

Спостерігається відмінність в параметрах сублімації для еквівалентних кристалографічних граней $\{001\}$ зразків № 4, 5 $W\text{--}4,2\%\text{Re}$ різної орієнтації відносно вісі росту (рис. 4.19, табл. 4.20). Відмінність в швидкості залежить від

температури і збільшується зі зростанням останньої. Теплота сублімації для грані (001) \perp на 8 кДж/моль більша, ніж для грані (100) \parallel [111]. Анізотропія параметрів сублімації в еквівалентних кристалографічних напрямках {001} спостерігалась раніше на монокристалах чистого W [57]. Порівняння значень ефективної теплоти сублімації зразків W–Re ($8 \cdot 10^{-3}$ ваг. %C) із такими ж для W ($5 \cdot 10^{-3}$ ваг.%) показує, що в зразках W–Re вона менша, ніж у W, де для площини (001) \perp $H_T=775$ кДж/моль, а для площини (100) \parallel $H_T=687$ кДж/моль, що зумовлено більш високою концентрацією C у W–Re. Анізотропія параметрів сублімації в еквівалентних напрямках, по-різному орієнтованих до вісі росту монокристалів W–4,2%Re, як і в монокристалах W [57], пов'язана з анізотропією енергії міжатомної взаємодії (за рахунок розчиненого C) через анізотропію розподілу C за міжвузлями ґратки. Судячи з величини швидкості сублімації зразків № 4 (001) \perp та № 5 (100) \parallel (рис. 4.19), енергія взаємодії в напрямі росту менша, що підтверджується даними з анізотропії мікротвердості в цих напрямках [111]. Анізотропія розподілу C виникає в процесі росту кристалів та, як видно з результатів даної роботи, стійка за високих температур. Ця анізотропія, а також анізотропний розподіл домішок Re та дислокаційної структури викликають ростову анізотропію різних властивостей [154], у тому числі, анізотропію сублімації, що спостерігається в даній роботі (див. також [57]).

Варто відмітити, що, хоча відмінність в нахилах прямих $\lg P-(1/T)$ для зразків W–Re така сама, як і в зразках W, ці прямі перетинаються між собою за різних температур — 2630°C для W–4,2%Re та 3030°C для чистого W. Можна припустити, що зниження температури перетину на 400°C пов'язано з меншими розміром та кількістю часток карбідів [155] в W–Re, ніж у W з близьким вмістом C ($8 \cdot 10^{-3}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ ваг.% відповідно). Таким чином, одночасно з підвищенням розчинності C у W–Re, реній сприяє такому розподілу його за міжвузлями, який забезпечує підвищення міцності міжатомного зв'язку за рахунок збільшення ковалентної складової зв'язку атомів в ґратниці. В меншій мірі це відбувається у W з 5–10 ваг.% C [51].

Висновки за розділом

1. Отримано надійні експериментальні дані по параметрах випаровування вольфраму в температурному інтервалі 2500–3000°C. Зіставлення отриманих даних з літературними показує, що представлені у більш ранніх роботах інших авторів параметри випаровування вольфраму відносяться до матеріалів, які містять домішки вуглецю.
2. Виявлено істотний вплив домішок, що містяться в монокристалах вольфраму (чистоти 99,98%) на параметри випаровування. Найбільшого впливу домішки завдають не теплоті сублімації, а швидкості випаровування, величина якої може збільшуватися в кілька разів залежно від їх кількості.
3. Вперше встановлено вплив невеликих кількостей домішок вуглецю (10^{-2} – 10^{-3} ваг.%) на параметри сублімації вольфраму. Залежно від концентрації вуглецю цей вплив носить різний характер. Вміст вуглецю 10^{-2} ваг.% призводить до зростання швидкостей випаровування вольфраму за рахунок утворення на поверхні карбідів. За концентрації $5 \cdot 10^{-3}$ ваг.% найбільш чітко проявляється його стримуючий вплив на процеси сублімації: швидкість випаровування в цьому випадку зменшується в 2–3 рази. Теплота ж сублімації максимально зростає на 25 ккал/моль за концентрації вуглецю $1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%.
4. Виявлено кристалографічну анізотропію сублімаційних властивостей вольфраму, величина якої зростає зі збільшенням концентрації вуглецю. Швидкості сублімації вищі в кілька разів у грані (100)_{||}, ніж у грані (110)_{||} в широкому температурному інтервалі вимірювань і тільки за високих температур (~3000°C) ця різниця стає незначною. Анізотропія теплоти сублімації для зазначених граней сягає ~20%.
5. Вперше виявлено значну анізотропію електронної конфігурації атомів вуглецю в ОЦК-гратці вольфраму, яка обумовлює анізотропію поверхні Фермі для еквівалентних напрямів в кристалі. Це явище, очевидно, є характерним для ОЦК-металів, що містять втілені атоми вуглецю. Істотним є той факт, що зазначена анізотропія поєднується з аналогічною анізотропією атомної структури, що свідчить про упорядковане розташування міжвузлових атомів С

переважно по тетраедричним положенням ОЦК-ґратки вольфраму. Зазначені ефекти анізотропії обумовлюють зміну ряду інших фізичних властивостей кристалів для еквівалентних напрямів, наприклад, сублімаційних, адсорбційних та емісійних.

6. Встановлено конкурентний вплив домішок Re і C на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму, а саме, збільшення концентрації ренію призводить до зростання, а збільшення кількості розчиненого вуглецю до зменшення швидкості випаровування.

7. Швидкість сублімації монокристалів W–2,6 та 3,8 ваг.%Re за вмісту $3 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C вища, ніж у W, а ефективна теплота сублімації така сама. Підвищення швидкості сублімації з вмістом Re відбувається за рахунок більш високої випаровуваності Re.

8. Швидкість сублімації монокристалів W–0,1 та 4,2 ваг.%Re, що містить $1 \cdot 10^{-2}$ та $8 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C нижча, ніж у W. Найбільший ефект зниження швидкості з підвищенням температури досягається для зразка з 0,1%Re. Зростання стримуючого впливу C на сублімацію пов'язано зі збільшенням його розчинності та перерозподілом в ґратці W, чому сприяє легування Re.

9. Параметри сублімації монокристалів W–0,1 та 4,2% Re різняться для еквівалентних граней {001}, що перпендикулярні та паралельні напрямку росту. Анізотропія параметрів пов'язана з анізотропією розподілу C по міжвузлях кристалу W.

Розділ 5 МЕТОД ОДНОЧАСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ВИПАРОВУВАННЯ І РУХЛИВОСТІ

Як відомо [112], знання параметрів дифузії дозволяє якісно судити про величину міжатомної взаємодії в металах і сплавах. Поряд з цим, знання термодинамічних властивостей сплавів, пов'язаних з випаровуванням компонентів, дозволяє отримати інший кількісний критерій оцінки міжатомної взаємодії. Обидва зазначені критерії пов'язані з електронно-структурними характеристиками сплавів [156]. На жаль, до теперішнього часу важлива роль електронного фактору в механізмі, що обумовлює рухливість атомів в сплавах, з'ясована недостатньо.

Для подальшого дослідження цієї проблеми необхідні нові дані про характеристики термодинамічної стабільності сплавів. Це передбачає, перш за все, розвиток методів одночасного вивчення дифузійної рухливості і швидкостей випаровування того чи іншого компонента сплаву в контрольованих умовах, що забезпечують високу чистоту експерименту.

Метод одночасного визначення коефіцієнта дифузії і пружності пари з використанням радіоактивних ізотопів розглянуто в роботах [157–159]. Цей метод вимагає наявності відповідних радіоізотопів і приготування двох абсолютно однакових за складом зразків даного сплаву. В даний час цим методом отримано дуже мало результатів [160]. Крім того, оскільки приготування сплавів проводиться в інших умовах, ніж саме проведення експерименту, немає гарантії, що всі експериментальні умови дотримані з достатньою чистотою.

З іншого боку, вивчення дифузії методом випаровування попередньо приготованого сплаву із заданою концентрацією летючого компонента [112] не враховує різноманіття часто зустрічаючихся в практичних завданнях варіантів, пов'язаних з початковим розподілом цього компонента.

В роботі [46] дана загальна теорія визначення швидкості випаровування і дифузії в сплаві. Розглядаються різні практично важливі варіанти, що враховують реально можливі концентраційні розподіли компонентів сплаву.

Теоретичний аналіз доведений до формул, що дозволяють аналітично розраховувати швидкість випаровування даного компонента і швидкість його дифузії в сплаві.

Один з варіантів теорії використаний для дослідження термодинамічних характеристик сплаву Pt–Fe еквіатомного складу. Отримані результати обговорюються в зв'язку з природою міжатомної взаємодії в зазначеному сплаві.

5.1 Теорія методу [46]

Розглянемо випаровування легуючого елемента, що має відносно високу пружність пари при нагріванні сплаву в вакуумі. У зразку, який вважатимемо напівнескінченним тілом, буде створюватися градієнт концентрації легуючого елемента і цей елемент буде випаровуватися по мірі доставки його шляхом дифузії до поверхні.

Математично задача знаходження концентрації легуючого елемента в зразку $C(x,t)$ може бути сформульована таким чином: потрібно знайти розв'язок рівняння дифузії на напівнескінченній прямій:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (0 \leq x < \infty). \quad (5.1)$$

З врахуванням початкової умови

$$C=f(x), \quad t=0 \quad (5.2)$$

та граничної умови

$$\frac{\partial C}{\partial x} = aC, \quad x=0, \quad a = \frac{\alpha}{D}, \quad (5.3)$$

де α – коефіцієнт випаровування атомів легуючого елемента, D – коефіцієнт дифузії тих самих атомів. Випаровування атомів може розглядатися як хімічна реакція першого порядку, яка відбувається на поверхні твердого тіла.

Координату будемо відраховувати від поверхні ($x^*=0$) вглиб об'єму. В цьому випадку дифузний потік слід вважати позитивним, якщо він спрямований в бік негативних значень x , тобто прийняти правило знаків, зворотне звичайному $j = D \frac{\partial C}{\partial x}$. Гранична умова відображає закон збереження маси легуючого елемента на поверхні твердого тіла: кількість речовини, яка випарувалася з поверхні aC , дорівнює кількості речовини, що принесена на поверхню дифузійним потоком $D \frac{\partial C}{\partial x}$.

В цьому методі [46] використовується традиційне наближення незалежності D від концентрації. Справедливість умови (5.3) перевірялася експериментально.

Експериментально більш зручно вимірювати концентрацію дифундуючої речовини на поверхні зразка, а загальна кількість продифундованої з об'єму в вакуум речовини за час t дається виразом:

$$Q(t)|_{x=0} = \int_0^t D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} dt = \alpha \int_0^t C|_{x=0} dt. \quad (5.4)$$

Внаслідок безперервного випаровування дифундуючої речовини у вакуум її кількість легко може бути виміряна зважуванням мішені, розташованої в вакуумі, до випаровування і через час t після початку випаровування.

Перетворенням Лапласа можна отримати:

$$Q(t)|_{x=0} = Q(0, t) = \int_0^\infty f(\xi) \left[\operatorname{erfc} \frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} - e^{\alpha\xi + \alpha^2 Dt} \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} + \alpha\sqrt{Dt} \right) \right] d\xi. \quad (5.5)$$

Початковий розподіл концентрації легуючого елемента створюється попередніми напорошенням і відпалом за деякої фіксованої температури і має вигляд [112].

$$f(x) = C_0 e^{-bx^2}, \quad C_0 = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D^* t_0}}, \quad b = \frac{1}{4D^* t_0}, \quad (5.6)$$

де Q_0 – кількість напорошеної речовини, D^* – коефіцієнт дифузії напорошених атомів за температури відпалу, t_0 – час відпалу.

Підставляючи (5.6) в (5.5) і виконуючи відповідні перетворення [46], можна отримати в одному з граничних випадків ($a\sqrt{Dt} \ll 1$) вираз для загальної кількості речовини, випаровуваної у вакуумі за час від 0 до t :

$$Q(0,t) = aC_0Dt = \alpha C_0t. \quad (5.7)$$

Як впливає з формули (5.7), початкові стадії кінетики випаровування атомів легуючого елемента в вакуумі являють собою прямолінійні ділянки на кривих залежності $Q(0,t)$ від t , з яких легко може бути знайдений коефіцієнт випаровування легуючих атомів α , а отже, і коефіцієнт термодинамічної активності γ цих атомів в твердому розчині зі співвідношення [46]:

$$\alpha = \gamma \frac{\omega_0 v}{M}, \quad (5.8)$$

де ω_0 – швидкість випаровування чистого легуючого елемента в вакуумі, M – його атомна вага, v – молярний об'єм сплаву. Для цього необхідний додатковий експеримент, який визначає початкову концентрацію легуючого елемента на поверхні C_0 і b (або D).

5. 2 Експериментальна перевірка методу

В реальних випадках розподіл концентрація легуючого елементу після відпалу може не описуватися формулою (5.6), так як ця формула не враховує випаровування атомів, що відбувається при відпалі одночасно з дифузією. Теоретичне врахування цієї обставини призводить до відмінного від гаусового розподілу концентрації після відпалу, так що він характеризується максимумом на деякій глибині зразка, після чого експоненційно спадає по мірі просування вглиб зразка. Не зупиняючись на отриманні цього розподілу, відмітимо лише, що наведені нижче експериментальні результати підтверджують вказаний характер розподілу концентрації після відпалу.

Оскільки розподіл концентрацій після відпалу у вигляді, що визначається формулою (5.6), використовувався в методах визначення дифузії

випаровуванням у вакуумі та в методі радіоактивних ізотопів, ті результати, у яких дифузійний відпал супроводжувався істотним випаровуванням однієї з компонент, мають бути переглянуті.

Як показав експеримент, у випадку відпалу в вакуумі заліза, нанесеного на пластинку з платини, концентраційний розподіл на деякій глибині поблизу поверхні має вигляд розмитого невеликого максимуму, а далі він виходить на експоненційне спадання. Це зумовлено тим, що під час відпалу за фіксованої температури частина заліза зі сплаву встигає випаруватись.

Вигляд концентраційного розподілу залежить від параметрів дифузійного відпалу (часу і температури) і може значно відрізнятися для однакових сплавів за різних параметрів. На рис. 5.1 (а, б, в) наведено зміни концентрації заліза за глибиною у сплавах Pt–Fe, отримані за різних температур і часів дифузійного відпалу. Аналіз цих результатів дозволяє стверджувати, що концентраційний розподіл, близький до гаусового, виявляється лише за порівняльно низьких температур відпалу (у випадку сплаву Pt–Fe нижче 1000°C) (рис. 5.1, а).

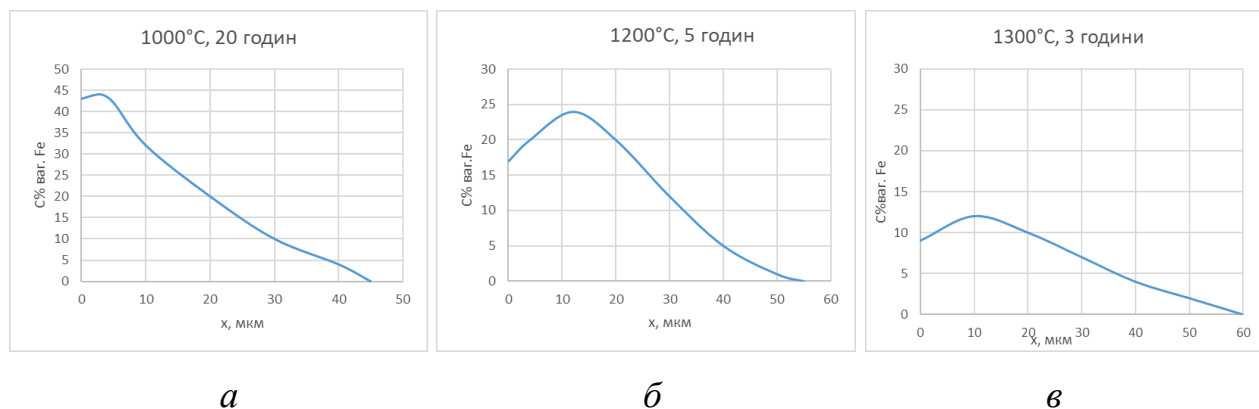


Рис. 5.1. Розподіли концентрації заліза за глибиною у сплавах Pt–Fe, отримані за різних температур і часів дифузійного відпалу.

За більш високих температур концентраційний розподіл поблизу поверхні зразка значно відрізняється від гаусового розподілу (рис. 5.1 б, в). Природньо очікувати, що аналогічна ситуація буде реалізовуватися й для сплавів інших металів, а відмінність буде полягати лише в температурі відпалу, за якої необхідно враховувати випаровування легуючого елементу.

Розрахунки за експериментальними даними показують, що коефіцієнти дифузії, що визначені без врахування реального розподілу концентрації, мають значно занижені значення.

Так як розподіл концентрації після відпалу має вельми незручний для аналізу вигляд, використовується експериментальний розподіл, що апроксимується наступною формулою:

$$f(x) = \begin{cases} C_0, & 0 < x \leq u \\ C_1 e^{-bx^2}, & x \geq u, \quad C_1 = C_0 e^{bu^2} \end{cases}, \quad (5.9)$$

де u – координата, до якої можна вважати концентрацію сталою, параметр b , що визначає спадання концентрації, легко може бути знайдений логарифмуванням експериментальної кривої та її представленням в залежності від аргумента x^2 .

Справедливість прийнятої апроксимації може бути перевірена далі при співставленні отриманого виразу для $Q(t)$ з експериментом.

Значення α і D з рівняння (5.5) визначаються за допомогою порівняння експериментальної кривої $Q(t)$ з теоретичною кривою, яку одержують, припускаючи, що $f(\xi)$ задається виразом (5.9).

Аналіз роз'язання рівняння (5.5), проведений в роботах [46, 112], дозволяє отримати формули, що описують кінетику випаровування атомів легуючих елементів в вакуум на різних стадіях випаровування та за різних умов експерименту. Вони можуть бути використані для експериментального знаходження швидкості випаровування α та коефіцієнта дифузії D атомів легуючого елементу.

5.2 Визначення характеристик випаровування і рухливості для сплаву Pt–Fe

Методика вивчення випаровування з відкритої поверхні в описаному вище варіанті (див. гл. 2) може бути застосована для одночасного визначення дифузійної рухливості і швидкості випаровування легуючого елемента, що має більш високу пружність пари порівняно з матеріалом основи. Остання умова

виконується для цілого ряду металевих систем, в першу чергу, для сплавів на основі тугоплавких перехідних металів.

Енергетичні параметри процесів дифузії і випаровування дають можливість судити про величину міжатомної взаємодії в цих сплавах, а відтак і про їх термічну стабільність.

Використовуючи один з варіантів теорії, було вивчено термодинамічні характеристики сплаву Pt–Fe методом випаровування в вакуумі, який для зазначеного вище завдання є найбільш прийнятним. Експериментальні переваги обраного методу полягали у можливості в максимально чистих умовах отримати сплав методом напорошення однієї з компонент і подальшого дифузійного відпалу, а потім послідовному дослідженні в тих самих умовах сублімації та дифузії.

Для виготовлення сплаву Pt–Fe використовувалися полікристалічні зразки платини чистоти 99,8 і заліза чистоти 99,98. Для цих металів раніше були отримані параметри випаровування, знання яких дозволило розробити технологію виготовлення сплаву методом напорошення. Пружності парів платини в використаному в досліді температурному діапазоні 1100–1400°C на п'ять порядків менші, ніж у заліза, яке є легуючим елементом. Ця обставина дозволяє не враховувати випаровування платини при всіх проведених експериментальних процедурах.

Необхідно також відзначити, що, згідно діаграми станів [161], сплави Pt–Fe являють собою неперервний ряд твердих розчинів. Це дозволяє отримувати розподіл концентрації після відпалу, який описується рівнянням (5.9). На відміну від цього випадку, експерименти зі сплавом Mo–Fe, який має обмежену розчинність заліза в молібдені, показали [161], що при нанесенні шару заліза на молібден і подальшому дифузійному відпалі за температури 1030°C по всій глибині (6 мкм) утвореного сплаву концентрація Fe є постійною і дорівнює 37,4 ваг.%. Обробка експериментальних результатів в цьому випадку ускладнена.

Експериментальне вивчення параметрів дифузії і випаровування сплавів Pt–Fe проводилося з використанням апаратури, описаної в розділі 2.

Конструкція вимірювальної камери дозволила за один цикл відкачування

проводити такі операції:

- а) виготовлення зразків сплаву Pt–Fe методом напорошення;
- б) проведення дифузійних відпалів;
- в) вивчення випаровування готового сплаву.

Зразки сплаву Pt–Fe виготовляли безпосередньо в камері перед проведенням експериментів. Цей процес полягає в наступному: на поверхню ретельно знегаженого шляхом високотемпературного прогріву (1600°C протягом однієї години) зразка (1) з платини (діаметром 8 мм і товщиною 2 мм) напорошують шар заліза. Джерелом парів заліза був диск (2), обмежений діафрагмою (3) для формування пучка атомів потрібної геометрії (рис. 5.2). Джерело (2) перед використанням тренувалося (нагрівання електронною гарматою (6)) за температури 1400°C для видалення розчинених газів та інших летких домішок. Процес знегажування зразків і джерела контролювався за допомогою мас-спектрометра.

Для виключення взаємного запорошення зразків і джерела між ними розташовувалася магнітно-механічна шторка (5). Взаємне розташування вищезгаданих елементів показано на рис. 5.2.

Після напорошення заліза, шар якого становив кілька мікрон, зразок пересувався в робоче положення (рис. 5.2), де піддавався дифузії за температури 1100°C та відпалу протягом 10 годин. Випаровування вивчалася слідом за дифузійним відпалом, для чого зразки піддавалися ізотермічним витримкам. При цьому для кожної температури брався окремий зразок.

Кількість напорошеного конденсату визначалася зважуванням мішеней (4) на ультрамікроаналітичних вагах ВЛЮ-100 мг з чутливістю $4,4 \cdot 10^{-7}\text{г}$.

Зразки і джерело заліза нагрівалися за допомогою спеціально сконструйованих електронних гармат, для живлення яких застосовувалося високостабілізоване джерело. Все це дозволяло підтримувати постійну температуру зразків протягом тривалого часу.

Температура зразків вимірювалася за допомогою високотемпературного оптичного мікропірометра ОМП-043 м і підтримувалася постійною з точністю не гірше $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Для моделювання випромінювання чорного тіла в зразках електроіскровим способом пробивався отвір діаметром 0,35 мм і глибиною 5 мм.

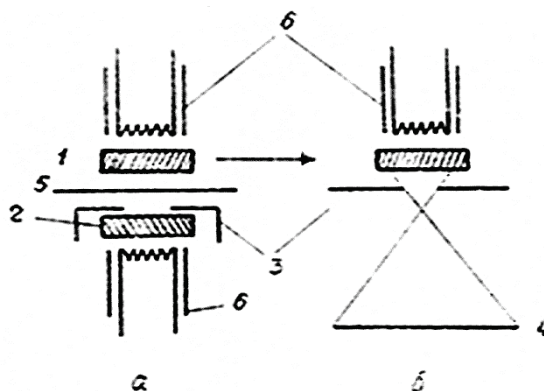


Рис. 5.2. Схема установки для вивчення параметрів дифузії і випаровування сплавів.

Розподіл заліза по глибині, отриманий внаслідок дифузійного відпалу, вимірювався за допомогою електронного мікросонда.

Залежність $C = C(x)$ (рис. 5.3) апроксимували до $u = 20$ мкм лінією $C = C_1$, а при $x > u$ — функцією $C = C_1 e^{-bx^2}$, де b — параметр, визначений з цієї залежності, який виявився рівним $1,52 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$; C_0 в цьому випадку було рівним $4,42 \text{ г/см}^3$. Криві кінетики випаровування для різних температур наведені на рис. 5.4.

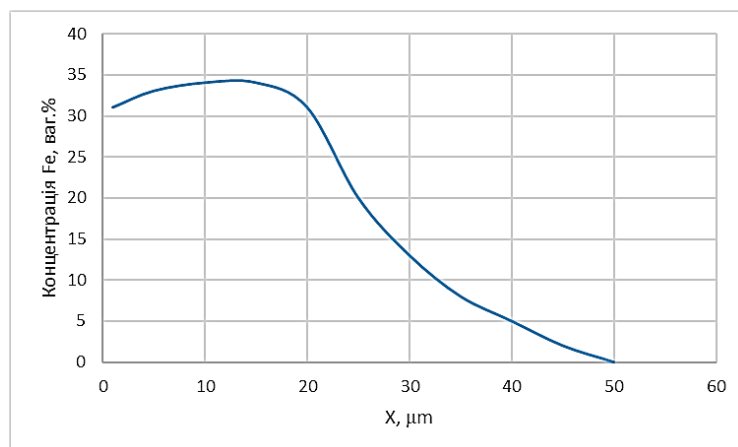


Рис. 5.3. Концентраційний розподіл заліза за глибиною в сплаві Pt–Fe.

Аналіз експериментальних результатів показав, що для використаного

інтервалу температур і часів дифузійного відпалу із загального виразу (5.5) за умови (5.6) можна отримати формулу, що задовольняє нашим експериментальним умовам ($a\sqrt{Dt} \ll 1$, $2\sqrt{bDt} \gg 1$, $\frac{u}{2\sqrt{Dt}} \ll 1$):

$$Q(t) = \alpha C_0 \left\{ \sqrt{\frac{t}{D} \left(\frac{2u}{\sqrt{\pi}} + \frac{e^{bu^2} \operatorname{erfc} u \sqrt{b}}{\sqrt{b}} \right)} - \frac{1}{2bD} \right\}. \quad (5.10)$$

Яка дозволяє визначити коефіцієнт дифузії D . З лінійної частини кожної кривої за малих часів випаровування (рис. 5.4) визначався коефіцієнт випаровування атомів легуючого елемента за формулою (5.7)

$$\alpha = \frac{Q}{C_0 t}, \quad (5.11)$$

де Q – кількість речовини, яка випарується з одиниці площі за час t , C_0 – поверхнева концентрація легуючого елемента.

Необхідно відзначити, що швидкості випаровування чистих компонентів досліджуваного сплаву відрізняються на декілька порядків, тому можна вважати, що коефіцієнт α в цьому випадку визначено досить точно.

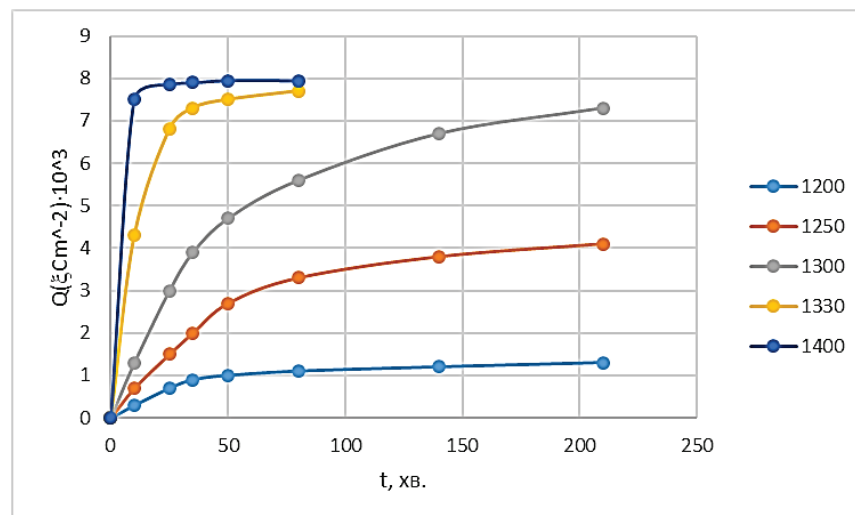


Рис. 5.4. Криві кінетики випаровування сплаву Pt–Fe для різних температур.

Подальша обробка експериментальних кривих дозволяє за залежністю Q

від t (рис. 5.5) визначити коефіцієнти дифузії. Результати обробки наведено в таблиці 5.1.

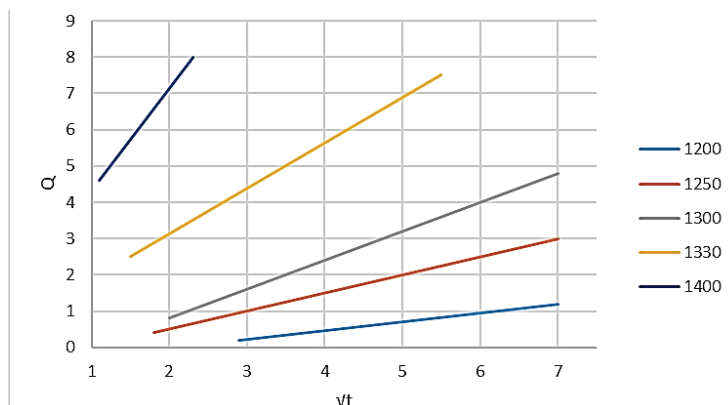


Рис. 5.5. Залежність кількості речовини, що випаровується, від часу експерименту (хв.).

Таблиця 5.1. Коефіцієнти дифузії та випаровування за різних умов.

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \text{см/с}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$
1200	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
1250	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$

Залежності $\lg \alpha$ та $\lg D$ від оберненої температури (рис. 5.6) дають можливість визначити енергії активації цих двох процесів. Енергія активації дифузії заліза в платині виявилася рівною $Q_D = 92$ ккал/моль; для теплоти випаровування отримано значення $Q_\alpha = 125$ ккал/моль.

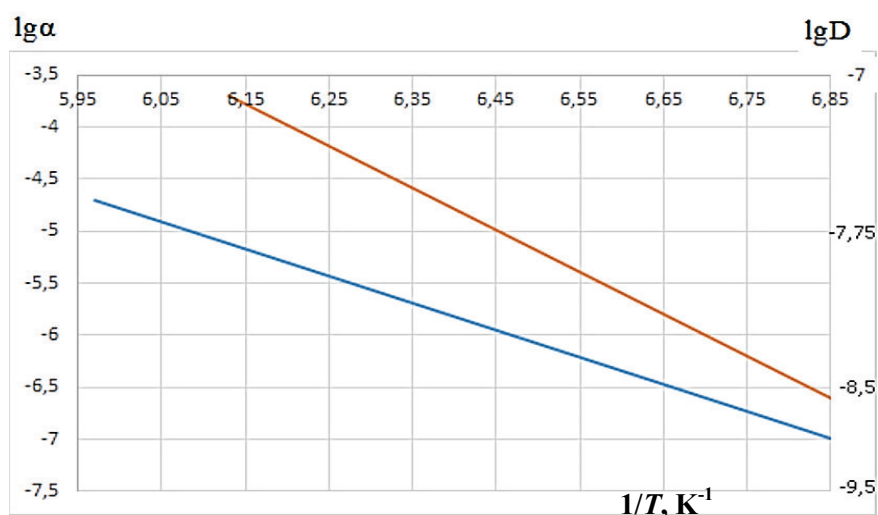


Рис. 5.6. Залежності $\lg \alpha$ і $\lg D$ від оберненої температури.

Рівняння для температурної залежності коефіцієнта дифузії і швидкості випаровування мають вигляд:

$$D = 1,6 \cdot 10^5 e^{-\frac{92000}{RT}}, \quad \alpha = 2 \cdot 10^{11} e^{-\frac{125000}{RT}}. \quad (5.12)$$

Теплота випаровування заліза зі сплаву Pt–Fe на 30% більша відповідної величини для чистого заліза. Звертає на себе увагу також досить висока енергія активації дифузії заліза в досліджуваному сплаві. Мабуть це пов'язано з характерними особливостями одержуваного сплаву. Отримані дані відносяться до сплаву з 33 ваг.% Fe, що відповідає еквіатомному складу.

Як було згадано вище, всі зразки сплаву отримувалися при дифузійному відпалі при 1100°C протягом 10 годин. За цієї температури, згідно [161], сплав Pt–Fe в області еквіатомного складу повинен перебувати в упорядкованому стані.

Природно очікувати, що всі енергетичні характеристики термодинамічних властивостей цього сплаву (випаровування, дифузії) повинні бути підвищені, тим більше, що температури, за яких вивчалася кінетика випаровування, лежать в області впорядкованих станів.

Можна припускати, що навіть за найвищої температури експерименту (1400°C) ще зберігався значний ближній порядок. Тому отримані відносно великі значення енергетичних параметрів процесів випаровування і дифузії ($Q_\alpha = 125$ ккал/моль, $Q_D = 92$ ккал/моль) свідчать про великі енергії міжатомної взаємодії в цьому сплаві.

Висновки за розділом

1. Розвинуто метод одночасного визначення коефіцієнта дифузії і пружності пари без застосування радіоактивних ізотопів.
2. Проаналізовано різні практично важливі варіанти, що враховують реально можливі концентраційні розподіли компонентів сплаву. Отримано

формули, що описують кінетику випаровування атомів легуючого елемента в вакуум на різних стадіях випаровування і за різних умов експерименту.

3. Експериментально підтверджено відмінний від гаусового розподіл концентрації після дифузійного відпалу, зумовлений випаровуванням у вакуум одного з компонентів сплаву, що раніше не враховувався в подібних експериментах.

4. Проведено дослідження термодинамічних характеристик сплаву платина–залізо, одержаних в максимально чистих умовах з використанням методу випаровування з відкритої поверхні в вакуум. Отримані значення енергетичних параметрів процесів випаровування і дифузії в сплаві Pt–Fe еквіатомного складу свідчать про великі енергії міжатомної взаємодії в цьому сплаві.

5. Результати проведеної роботи дозволяють рекомендувати при використанні методів визначення коефіцієнта дифузії випаровуванням у вакуумі враховувати випаровування з поверхні кристалів атомів летючої компоненти, яке відбувається при дифузійному відпалі.

Основні результати та висновки

В роботі встановлено, що достовірні дані щодо параметрів сублімації тугоплавких перехідних металів та їх сплавів можна одержати лише за умов надвисокого вакууму (10^{-11} торр). Було розроблено і створено надвисоковакуумну установку з безмасляними засобами відкачки, мас-спектрометричним контролем складу залишкової атмосфери і газовиділень досліджуваних об'єктів, яка дозволяє проводити їх знегажування, у т. ч. зневуглецювання в атмосфері кисню. Визначено експериментальні умови (вакуум, чистота об'єктів, інтервали температур попередніх термічних обробок та ін.), необхідні для отримання надійних даних щодо параметрів випаровування перехідних металів та їх сплавів з використанням методу Ленгмюра. З урахуванням цих вимог **вперше отримано достовірні дані щодо параметрів сублімації ряду перехідних, у т. ч. тугоплавких, металів (W, Mo, Re, Ir, Os, Pt, Fe) та одержано наступні результати, що розкривають механізми сублімації зазначених матеріалів.**

1. Найбільш суттєвий вплив на параметри сублімації моно- та полікристалічних перехідних металів спричиняють домішки втілення (N, H, O та особливо C), які навіть за малих концентрацій (10^{-2} – 10^{-3} ваг.%) можуть на десятки відсотків змінювати значення енергії сублімації, а значення швидкості випаровування — на порядок величини. Показано, що для досліджених кристалів тугоплавких металів, що містять домішки, величину міжатомного зв'язку більш точно характеризує не теплота, а чутлива до механізмів випаровування швидкість сублімації — посилення міжатомного зв'язку відповідає зменшенню швидкості сублімації і навпаки.

2. Встановлено, що для знегажування монокристалічних зразків молібдену необхідно проводити відпал не менше години за температур не нижче 2400°C . Порівняння швидкостей і теплот випаровування моно- та полікристалічного молібдену показало, що через суттєву забрудненість домішками полікристалічних зразків, для них спостерігаються на порядок вищі швидкості

випаровування, ніж для відпаленого монокристалу Мо. У той же час, суттєвої різниці в величинах теплоти сублімації не спостерігається.

3. Показано, що основний вплив на сублімаційні властивості монокристалів ренію чинять домішки вуглецю. Виявлено наявність кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей основних граней монокристалів ренію: швидкість сублімації з грані $(01\bar{1}0)$ більша, ніж з грані (0001) ; з підвищенням температури ця різниця зростає. Зі збільшенням концентрації домішок для грані (0001) процес сублімації значно пришвидшується, а для грані $(01\bar{1}0)$ навпаки, дещо уповільнюється.

4. Одержано надійні експериментальні дані по параметрах випаровування полікристалічних зразків Іг та Ос. Стабільні і відтворювані значення швидкості сублімації полікристалічного іридію можна отримати лише після тривалого (15 год.) відпалу за високої температури (1940°C) в атмосфері кисню. Швидкість випаровування іридію після знеуглецювання зросла приблизно в 2 рази, при цьому величина теплоти випаровування залишилася такою ж, як і для вихідного стану. Аналогічні результати одержано для осмію, з тією різницею, що Ос має на два порядки менші значення швидкості випаровування, ніж Іг. Значно менша швидкість сублімації для вихідних зразків пов'язана з утворенням на частині поверхні шарів вуглецю, які створюють додатковий енергетичний бар'єр для випаровування атомів Іг та Ос.

5. Встановлено, що найбільш істотний вплив на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму мають домішки вуглецю, яких не вдається повністю позбутися за будь-яких обробок. Вони контролюють механізми сублімації W: в діапазоні малих концентрацій вуглецю ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ ваг.%) спостерігається стримуючий швидкість сублімації вплив розчинених атомів С, які утворюють твердий розчин з W, а за більших концентрацій вуглецю зростання швидкості сублімації обумовлено утворенням карбідів вольфраму. За концентрації $2 \cdot 10^{-2}$ ваг.% С спостерігається зміна контролюючого сублімацію механізму у процесі зміни температури в околі температури розчинення карбіду W. За проміжних концентрацій (біля $5 \cdot 10^{-3}$ ваг.% С) спостерігається стримуючий вплив вуглецю на процеси випаровування (уповільнення в 2–3 рази) через утворення ним на

частині поверхні W бар'єрного шару.

6. Виявлено анізотропію сублімаційних та адсорбційних властивостей монокристалів W різної чистоти в різних кристалографічних напрямках. Також встановлено анізотропію сублімаційних властивостей для еквівалентних граней монокристалів W в залежності від їх орієнтації (перпендикулярно або паралельно) відносно вісі росту кристалу. В області досліджених концентрацій C величина усіх спостережуваних в роботі ефектів анізотропії зростає зі збільшенням вмісту вуглецю у кристалах тугоплавких металів.

7. Виявлено анізотропію електронної конфігурації домішкових атомів вуглецю в ОЦК-гратці W, яка обумовлює анізотропію поверхні Фермі в еквівалентних напрямках неспотвореного кристалу. Це явище є характерним для ОЦК-металів, що можуть містити втілені атоми вуглецю в окта- або тетрапорах, і є наслідком різної зміни домішковими атомами з сильними ковалентними зв'язками міжатомних відстаней в напрямках, які є еквівалентними в неспотвореній гратці. З двох можливих положень атомів вуглецю в міжвузлях решітки вольфраму перевагу мають тетраедричні положення, що вказує на певну упорядкованість в розташуванні цих домішкових атомів.

8. Встановлено конкурентний вплив домішок Re ($0.1\text{--}4.2$ ат.%) і C ($1.5 \cdot 10^{-1}\text{--}4.6 \cdot 10^{-2}$ ат.%) ($1 \cdot 10^{-2}\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ ваг.%) на сублімаційні властивості монокристалів вольфраму: збільшення концентрації ренію призводить до зростання, а збільшення кількості розчиненого вуглецю до зменшення швидкості випаровування. За менших концентрацій C (до $3 \cdot 10^{-3}$ ваг. %) переважає ефект, обумовлений додаванням ренію, а за більших концентрацій (від $8 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C) визначальним стає вплив вуглецю. Встановлено, що швидкість сублімації монокристалів W–2,6 та 3,8 ваг.% Re за меншого вмісту вуглецю ($3 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C) вища, ніж у чистого W, а для монокристалів W–0,1 та 4,2 ваг.% Re, що містять більше розчиненого у твердому розчині вуглецю ($1 \cdot 10^{-2}$ та $8 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C), є нижчою, ніж у чистого W.

9. Встановлено, що параметри сублімації монокристалів W–4,2%Re різняться для еквівалентних граней (001), що перпендикулярні та паралельні напрямку росту. Анізотропія параметрів пов'язана з різною структурою

монокристалу W–4,2%Re в напрямках вздовж (волокниста структура) і впоперек (комірчаста структура) осі росту, що призводить до анізотропії розподілу C по об'єму різним чином орієнтованих кристалів.

10. Застосовуючи оригінальну методику одночасного визначення дифузійної рухливості і швидкостей випаровування легуючих елементів без використання радіоізотопів, знайдено значення енергії активації процесів випаровування і дифузії легуючого елемента у сплаві Pt–Fe, який утворюється при дифузійному відпалі шару заліза на платиновій основі. Великі значення цих термодинамічних характеристик свідчать про великі енергії міжатомної взаємодії в цьому сплаві, характерні для впорядкованого стану. Експериментально підтверджено відмінність від гаусового розподілу концентрації домішки після дифузійного відпалу, обумовлену випаровуванням менш зв'язаного компонента сплаву, що раніше не враховувалося.

Перелік посилань

1. Polman A. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges / Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke // *Science*, 2016, **352**, Iss. 6283: aad4424.
2. Esfe M. H. Application of nanofluids and fluids in photovoltaic thermal system: An updated review / M. H. Esfe, M.H. Kamyab, and M. Valadkhani // *Solar Energy*, 2020, **199**: pp. 796–818.
3. Indira S. S. A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system / S. S. Indira, Ch. A. Vaithilingam, K.-K. Chong, R. Saidur, M. Faizal, Sh. Abubakar, and S. Paiman // *Solar Energy*, 2020, **201**: pp. 122–148.
4. Sahin A. Z. A review on the performance of photovoltaic/thermoelectric hybrid generators / A. Z. Sahin, K. G. Ismaila, B. S. Yilbas, and A. Al-Sharafi // *Int. J. Energy Res.*, 2020, **44**, Iss. 5: pp. 3365–3394.
5. Al-Waeli A. H. A. Photovoltaic/Thermal (PV/T) systems: Status and future prospects / A. H. A. Al-Waeli, K. Sopian, H. A. Kazem, and M. T. Chaichan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **77**, pp. 109–130.
6. Huen P. Advances in hybrid solar photovoltaic and thermoelectric generators / P. Huen, and W. A. Daoud // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **72**: pp. 1295–1302 .
7. Fiorino A. Nanogap near-field thermophotovoltaics / A. Fiorino, L. Zhu, D. Thompson, R. Mittapally, P. Reddy, and E. Meyhofer // *Nature Nanotech*, 2018, **13**, pp. 806–811.
8. Jenkins R. O. A review of thermionic cathodes / R. O. Jenkins // *Vacuum* 19, 1969, p. 353.
9. Hatsopoulos G. N. Thermionic Energy Conversion / G. N. Hatsopoulos and E. P. Gyftopoulos // *MIT, Cambridge*, 1973, Vol. 1.
10. Hatsopoulos G. N. Thermionic Energy Conversion / G. N. Hatsopoulos and E. P. Gyftopoulos // *MIT, Cambridge*, 1979, Vol. 2.
11. Gaertner G. Historical development and future trends of vacuum electronics / G. Gaertner // *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2012, Vol. **30**, No 6.
12. National Research Council. (2001). *Thermionics Quo Vadis? An Assessment of the DTRA's Advanced Thermionics Research and Development Program*. Washington, DC: The National Academies Press.
13. Yamamoto Sh. Fundamental physics of vacuum electron sources / Sh.

Yamamoto // *Rep. Prog. Phys.*, 2006, Vol. **69**, No 1, pp. 181–232

14. Girolami M. Graphite distributed electrodes for diamond-based photon-enhanced thermionic emission solar cells / M. Girolami, L. Criante, F. Fonzo, S. Turco, A. Mezzetti, A. Notargiacomo, M. Pea, A. Bellucci, P. Calvani, V. Valentini, D. M. Trucchi // *Carbon*, 2017, Vol. **111**, No 1, pp. 48–53.

15. Zhang X. Thermionic-Thermoradiative Converters / X. Zhang, Zh. Ye, Sh. Su, and J. Chen // *IEEE Electron Device Letters*, 2018, **39**, Iss. 9: pp. 1429–1432.

16. Liao T. Near-field thermionic-thermophotovoltaic energy converters / T. Liao, X. Zhang, X. Chen, and J. Chen // *Journal of Applied Physics*, 2019, **125**: 203103.

17. Liao T. Schottky junction-based thermophotovoltaic-thermionic devices / T. Liao, J. Du, J. Guo, X. Chen, and J. Chen // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, **53**, No. 5: 055503.

18. Lin B. Thermoradiative-Thermionic Hybrid Energy Electron Devices / B. Lin and T. Liao // *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2020, **67**, Iss. 3: pp. 1132–1135.

19. Go D.B. Thermionic Energy Conversion in the Twenty-first Century: Advances and Opportunities for Space and Terrestrial Applications / D.B. Go, J.R. Haase, J. George, J. Mannhart, R. Wanke, A. Nojeh, and R. Nemanich // *Front. Mech. Eng.*, 2017, **3**: 13.

20. Trucchi D.M. Solar Thermionic-Thermoelectric Generator (ST2G): Concept, Materials Engineering, and Prototype Demonstration / D.M. Trucchi, A. Bellucci, M. Girolami, P. Calvani, E. Cappelli, S. Orlando, R. Polini, L. Silvestroni, D. Sciti, A. Kribus // *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**, Iss. 3.

21. Calvania P. Optimization of black diamond films for solar energy conversion / A. Belluccia, P. Calvania, M. Girolamia, S. Orlandob, R. Poliniac, D. M. Trucchi // *Applied Surface Science*, 2016, Vol. **380**, pp. 8–11.

22. Barmina E.V. Nano-textured W shows improvement of thermionic emission properties / E.V. Barmina, A.A. Serkov, E. Stratakis, C. Fotakis, V. N. Stolyarov, I. N. Stolyarov, and G. A. Shafeev, // *Appl. Phys.*, 2012, **A 106**: pp. 1–4.

23. Olawole O. C. Current status of thermionic conversion of solar energy / O. C. Olawole, D. K. De, S. O. Oyedepo, O. F. Olawole, and E. S. Joel // *Current Science*, 2020, **118**, No. 4: pp. 543–552.

24. Шевченко Н.А. Эмиссионно-адсорбционные свойства чистой и загрязненной грани (110) вольфрама и характеристики её как эмиттера ТЭП / Н.А. Шевченко Б.П. Вараксин, А.С. Титков, В.И. Силантьев // *Поверхность*,

1991, № 11, cc. 125-131.

25. Kim S. Super low work function of alkali-metal-adsorbed transition metal dichalcogenides / S. Kim, M. Y. Lee, S. Lee, S.-H. Jhi, // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, **29**, 315702.
26. Schwede J. Photon-enhanced thermionic emission from heterostructures with low interface recombination / J. Schwede, T. Sarmiento, V. Narasimhan, S. J. Rosenthal, D. C. Riley, F. Schmitt, I. Bargatin, K. Sahasrabudde, R. T. Howe, J. S. Harris, N. A. Melosh, and Z.-X. Shen // *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 1576.
27. Kribus A. Solar energy conversion with photon-enhanced thermionic emission / A. Kribus and G. Segev // *J. Opt.*, 2016, **18**, No. 7: 073001.
28. Olawole O. C. Theoretical studies of thermionic conversion of solar energy with graphene as emitter and collector / O. C. Olawole and D. K. De // *J. Photon. Energy*, 2018, **8**, Iss. 1: 018001.
29. Schwede J. Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems / J. Schwede, I. Bargatin, D. Riley, B. E. Hardin, S. J. Rosenthal, Yu. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R. T. Howe, Zh.-X. Shen, and N. A. Melosh // *Nature Mater.*, 2010, **9**: pp. 762–767.
30. Brongersma M. L. Plasmon-induced hot carrier science and technology / M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander // *Nature Nanotechnology*, 2015, **10**, Iss. 1: pp. 25–34.
31. Wu Sh. Hot Electron Emission in Plasmonic Thermionic Converters / Sh. Wu, N. Hogan, and M. Sheldon // *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, Iss. 10: pp. 2508–2513.
32. Galstian I. Ye. Low-Temperature Thermionic Converters Based on Metal–Nanostructured Carbon Composites / I. Ye. Galstian, E. G. Len, E. A. Tsapko, H. Yu. Mykhailova, V. Yu. Koda, M. O. Rud, M. Ya. Shevchenko, V. I. Patoka, M. M. Yakymchuk, and G. O. Frolov // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 2020, **42**, No. 4: pp. 451–470.
33. Bellucci A. Photovoltaic Anodes for Enhanced Thermionic Energy Conversion / A. Bellucci, M. Mastellone, V. Serpente, M. Girolami, S. Kaciulis, A. Mezzi, D. M. Trucchi, E. Antolín, J. Villa, P. G. Linares, A. Martí, and A. Datas // *ACS Energy Lett.* 2020, **5**, 5, pp. 1364–1370.
34. Datas A. AMADEUS: Next generation materials and solid state devices for ultra high temperature energy storage and conversion / A. Datas, A.B. Cristobal, C. Cañizo1, E. Antolín1, M. Beaughon, N. Nikolopoulos, A. Nikolopoulos, M. Zeneli, N. Sobczak, W. Polkowski, M. Tangstad, J. Safarian, D.M. Trucchi, A. Bellucci, M.

- Girolami, R. Marx, D. Bestenlehner, S. Lang, A. Vitulano, G. Sabbatella and A. Martí // *AIP Conference Proceedings*, 2018 Vol. **2033** (1) pp.170004 - 1-10.
35. Toliasthe P. Analytical expressions for thermophysical properties of solid and liquid tungsten relevant for fusion applications / P. Toliasthe // *Nuclear Materials and Energy*, 2017, Vol. **13**, pp. 42-57.
36. Klein F. Sublimation of advanced tungsten alloys under DEMO relevant accidental conditions / F. Klein, A. Litnovsky, T. Wegener, X. Tanac, J. Gonzalez-Julian, M. Rasinski, J. Schmitzab, Ch. Linsmeier, M. Brama, J. W. Coenena // *Fusion Engineering and Design*, 2019, Vol. **146**, Part A, pp. 1198-1202.
37. Vasylyev M. O. Plasmon Spectroscopy of W (100) Single Crystal Surface / M. O. Vasylyev, E. G. Len, V. M. Kolesnik, I. M. Makeeva, V. I. Patoka, S. V. Smolnik // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 2020, **42**, No. 4: pp. 471–485.
38. Васильєв М.О. Зміни електронного стану поверхні монокристалу W (110) після термічної та йонної обробок / М.О. Васильєв, Є.Г. Лен, І.М. Макєєва, В.М. Колесник, М.Я. Шевченко, С.В. Смольник // *Abstract Book, International Conference 'Functional Materials for Innovative Energy' (FMIE 2020)* (Kyiv, Ukraine, June 9-11, 2020), p. 57.
39. Galwey A. Solid-state Decompositions — Stagnation or Progress? / A. K. Galwey and M. E. Brown // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, Vol. **60**, pp. 863–877.
40. Galwey A. Thermal reactions involving solids: a personal view of selected features of decompositions, thermal analysis and heterogeneous catalysis / A. K. Galwey // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, Vol. **142**, pp. 1123–1144.
41. Arblaster J. W. Thermodynamic Properties of Hafnium / J. W. Arblaster // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **Publisher: Springer US - Springer Journals**, 2014, **ISSN: 1547-7037 SJR: 41**.
42. Arblaster W. The Thermodynamic Properties of Niobium / J. W. Arblaster // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2017, Vol. **38**, pp. 707–722.
43. Arblaster W. The Thermodynamic Properties of Tantalum / J. W. Arblaster // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2018, Vol. **39** (2), pp. 1–18.
44. Arblaster W. The Thermodynamic Properties of Vanadium / J. W. Arblaster // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2017, Vol. **38** (1), pp. 51–64.
45. J. W. Arblaster, Thermodynamic Properties of Tungsten, / J. W. Arblaster // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2017, Vol. **39** (1), pp. 891–907.

46. Дехтяр М. И. Исследование термодинамических характеристик сплавов переходных металлов / М. И Дехтяр, В. Н Колесник, В. И Патока, И. Я. Дехтяр, В. И. Силантьев // *ОНТИ ИМФ АН УССР, Препринт ИМФ 72*, Киев, 1972, сс. 1-20.
47. Dekhtyar M. I. Study of Diffusion and Evaporation Parameters of a Pt-Fe Alloy / M. I. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, V. I. Patoka, V. I. Silantev, I. Y. Dekhtyar // *Phys. stat. sol. (a)*, 1973, Vol. **24** (2), pp. 699-703.
48. Дехтяр И. Я. Сверхвысоковакуумная установка для изучения процессов испарения / И. Я Дехтяр, В. И Силантьев, В. И Патока, В. Н. Колесник // *ОНТИ ИМФ АН УССР, Препринт ИМФ 73.1*, Киев, 1973, сс. 1-15.
49. Dekhtiar I. Ia. Investigation of the evaporation of molybdenum in an ultrahigh vacuum / I. Ia. Dekhtiar, V. N. Kolesnik, V. I. Patoka, V. I. Silantev // *Теплофизика высоких температур*, 1974, Т. **12**, сс. 992-997.
50. Дехтяр И.Я. Сверхвысоковакуумная установка для изучения процессов испарения / И.Я. Дехтяр, В.И. Силантьев, В.И. Патока, В.Н. Колесник // *Приборы для исследования физических свойств материалов*, 1974, К., изд-во Наукова думка.
51. Дехтяр И. Я. Анизотропия свойств кристаллов вольфрама / И. Я. Дехтяр, В. И. Силантьев, Р. Г. Федченко, С. Г. Сахарова, В. И. Патока, В. Н. Колесник // *Докл. АН СССР*, 1975, Т. **225**, вып. 4, сс. 811-814.
52. Dekhtyar I. Ya. Studies on the sublimation of tungsten single crystal (110) face and the influence of carbon / I. Ya. Dekhtyar, V. M. Kolesnik, V. I. Patoka, V. I. Silant'jev // *Допов. Акад. наук Укр. РСР*, Сер. А, 1975, сс. 1124-1128.
53. Dekhtjar I. Ja. Evaporation study of tungsten single crystals of different purity in ultrahigh vacuum / I. Ja. Dekhtjar, V. N. Kolesnik, D. E. Ovsienko, V. I. Patoka, V. I. Sitant'ev, E. I. Sosnina // *УФЖ*, 1976, Т. **21**, № 8, сс. 1263-1271.
54. Dekhtyar I. Y. Fermi Surface Anisotropy and Properties of Tungsten Crystals / I. Y. Dekhtyar, V. I. Silantev, S. G. Sakharova, R. G. Fedchenko, V. I. Patoka, V. N. Kolesnik // *Phys. stat. sol. (b)*, 1976, Vol. **74**, pp. 471-476.
55. Balan V. Z. Stability of the Sub-Structure of W Single Crystals During High-Temperature Annealing / V. Z. Balan, L. I. Meleshko, D. E. Ovsienko, V. I. Patoka, E. I. Sosnina, // *УФЖ*, 1977, Т. **22**, № 6, сс. 894-901.
56. Dubikovskij L. F. System of temperature stabilization of refractory metals and alloys during heating by electron gun / L. F. Dubikovskij, V. N. Kolesnik, V. I. Patoka, V. I. Silant'ev, N. V. Sukhoruchkin // *Заводская лаборатория*, 1981, Т. **47** (3), pp.

44-45.

57. Дехтяр И. Я. Анизотропия сублимационных свойств эквивалентных кристаллографических граней монокристаллов вольфрама, содержащих углерод / И. Я. Дехтяр, В. Н. Колесник, Д. Е. Овсиенко, В. И. Патока, В. И. Силантьев, Е. И. Соснина // *УФЖ*, 1981, Т. **26**, № 8, сс. 1328-1334.

58. Dekhtyar I. Ya. Sublimation properties in carbon containing tungsten-rhenium single crystals / I. Ya. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, V. I. Patoka, D. E. Ovsienko, V. I. Silant'ev, E. I. Sosnina // *Metallofizika*, 1984, Vol. **6**, No. 1, pp. 59-63.

59. Дехтяр И. Я. Исследование объема и поверхности, насыщенной углеродом, кристалла Мо (100) методом электрон-позитронной аннигиляции / И. Я. Дехтяр, С. Ю. Митягин, В. И. Патока // *УФЖ*, 1984, Т. **29**, № 2, сс. 227-230.

60. Дубиковский Л. Ф. Способ герметизации керамических разрядных трубок / Л. Ф. Дубиковский, В. П. Берчун, Г. М. Кожушко, В. И. Патока, Н. А. Шевченко, В. В. Меркушкин, В. И. Силантьев, Н. В. Сухоручкин // А.с. 1359818, № 3992533, 16.10.1985

61. Дехтяр И. Я. Анизотропия электронной структуры в эквивалентных кристаллографических направлениях монокристаллов W-C / И. Я. Дехтяр, В. И. Патока, В. И. Силантьев, Е. И. Соснина, Р. Г. Федченко // *УФЖ*, 1985, Т. **30**, № 6, сс. 940-946.

62. Дубиковский Л. Ф. Испаритель с электронным нагревом / Л. Ф. Дубиковский, В. И. Патока, В. И. Силантьев, Н. В. Сухоручкин, Н. А. Шевченко // *Приборы и техника эксперимента*, 1985, № 2, сс. 210-213.

63. Дехтяр И. Я. Сублимационные свойства монокристаллов рения различной чистоты / И. Я. Дехтяр, В. Н. Колесник, В. И. Патока, В. И. Силантьев, В. М. Ажажа, Г. П. Ковтун, В. А. Еленский // *Вопросы атомной науки и техники, Серия: Общая и ядерная физика*, 1988, вып. 1(2), сс. 97-100.

64. Дехтяр І. Я. Спосіб обробки електродів термостійного перетворювача / І. Я. Дехтяр, М. В. Мельников, В. І. Патока, М. Я. Шевченко, В. І. Силантьєв, Б. П. Вараксін, О. С. Тітков // Номер патенту 5428 Україна, МКІ Н 01 J 45/00; А.с. 1292656 СССР. Номер заявки 3857567, 1992.

65. Силантьев В. И. Способ определения изменения работы выхода электронов / В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, В. И. Патока, Н. В. Сухоручкин, // Номер патента А.с.1828324 СССР. Номер заявки 4898497, 13.10.1992.

66. Dekhtyar A. I. Anomalously-high content of strongly-fixed water in the plastically-bent tungsten single crystal / A. I. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, V. I. Patoka,

- N. A. Shevchenko // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 2001, Vol. **23**, No. 3, pp. 335-344.
67. Nishchenko M.M. Influence of low-energy electrons on a work function of a modified surface of single-crystalline silicon / M.M. Nishchenko, M. A. Shevchenko, V. I. Patoka, V. M. Kolesnyk // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 2003, Vol. **25**, No. 4, pp. 501-517.
68. Nishchenko M. M. Influence of a laser irradiation on microhardness of Mo (100) monocrystals of molybdenum / M. M. Nishchenko, I. Y. Galstyan, O. Yu. Gerasimov, V. I. Patoka // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 2006, Vol. **28**, pp. 355-360.
69. Orlovskaya S. G. Study of Patterns of Formation and Growth of Oxide Crystals on Surface of Tungsten Conductors under Heating / S. G. Orlovskaya // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 2020, **42**, No. 9: pp. 1231–1243 (in Ukrainian).
70. Galwey A. Melting and thermal decompositions of solids – An appraisal of mechanistic interpretations of thermal processes in crystals / A. K. Galwey // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, Vol. **87**, pp. 601–615.
71. Galwey A. What can we learn about the mechanisms of thermal decompositions of solids from kinetic measurements / A. K. Galwey // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, Vol. **92**(3), pp. 967–983
72. L'vov B. V. Interpretation of the kinetic compensation effect in heterogeneous reactions: thermochemical approach / B.V. L'vov and A.K. Galwey // *International Reviews in Physical Chemistry*, 2013, Vol. **32** pp. 515-557.
73. Galwey A. Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review / A. K. Galwey // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, Vol. **114**, pp. 1–29.
74. L'vov B.V. Quantitative interpretation of the evaporation coefficients for the decomposition or sublimation of some substances in vacuo / B.V. L'vov, A.V. Novichikhin // *Thermochimica Acta*, 1997, **290**, pp. 239-251.
75. L'vov B.V. The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of solids: the state of the art / B.V. L'vov // *Thermochimica Acta*, 2001, **373**, pp. 97-124.
76. Galwey A. Thermal reactions involving solids: a personal view of selected features of decompositions, thermal analysis and heterogeneous catalysis / A. K. Galwey // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, Vol. **142**, pp. 1123–1144.
77. Paul B. Compilation of evaporation coefficients / B. Paul // *J. Arn. Rocket Soc.*, 1962, pp. 1321-1328.

78. Langmuire I. The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum / I. Langmuire // *Phys. Z.*, 1913, **14**, p. 1273.
79. Кнаке О. Механизм испарения / О. Кнаке, И. Н. Странский // *УФН*, 1959, т. **68**, № 6 сс. 261–305.
80. Хирс Д. Испарение и конденсация, Под редакцией Ан.Н. Несмеянова / Д. Хирс, Г. Паунд // *Издательство «Металлургия», Серия «Успехи физики металлов»*, 1966, Том II.
81. Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов / Ан.Н. Несмеянов // *М., Изд-во АН СССР*, 1961.
82. Galwey A. Solid-state decompositions. Stagnation or progress / A. K. Galwey and M. E. Brown // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, Vol. **6**, № 3, pp. 863–877.
83. Somorjai G.A. Evaporation mechanism of solids, in: H. Reiss (Ed) / G.A. Somorjai, J.E. Lester // *Progress in solid State Chemistry*, 1967, Pergamon Press, Oxford.
84. Francis K. Transport phenomena at the liquid-vapor interface of mercury using a radioactive tracer / K. Francis // *The Ohio State University*, 1970, Ph.D.
85. Шишков В.В. Содержание углерода и кислорода в сплавах вольфрама с рением / В.В. Шишков, Г.И. Александрова, А.И. Кладов, Е.А. Юдин // *в сб. "Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений"*, 1977, М., Наука, сс. 100-102.
86. Агеев Н.С. Влияние малых добавок осмия и иридия на процесс распада твердого раствора в сплавах молибдена с углеродом / Н.С. Агеев, М.М. Кантор, М.С. Модель, Е.Н. Самойлов, В.М. Сафронова // *ФММ*, 1981, т.**51**, вып.1, сс.123-130.
87. Бурханов Г.С. Влияние углерода на морфологию фронта кристаллизации монокристалла вольфрама / Г.С. Бурханов, С.Р. Сорокин, А.И. Князев // *Кристаллография*, 1985, т.**30**, вып.3, сс.560-564.
88. Копецкий Ч.В. Влияние углерода на механические свойства и структуру кристаллов W / Ч.В. Копецкий, А.Н. Оржеховский, А.И. Пашковский, Р.К. Чужко // *Изв. АН СССР. Металлы*, 1971, № 2, сс. 124-129.
89. Ranjan P. Formation of tungsten carbide nanoparticles by wire explosion process / P. Ranjan, T. Kurosaki, H. Suematsu, R. Jayaganthan, R. Sarathi // *Int J Appl Ceram Technol*, 2019, pp. 1–7.
90. Н.С. Кудрявцев, Л.И. Иванов, Приборы и техника эксперимента ПТЭ, №4,

1968.

91. Власов В.К. О методике измерения скоростей испарения тугоплавких карбидов с от. крытой поверхности в вакуум / В.К. Власов, И.В. Голубцов, Ан.Н. Несмеянов // *ЖФХ*, 1968, т. **42**, 3, сс. 802-805.
92. Vozzella P.A. Vapor Pressure of Molybdenum / P.A.Vozzella, A.D. Miller, M.A.De. Crescente // *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, p. 589.
93. Тихинский Г.Ф. Получение редких и тугоплавких металлов особой чистоты / Г.Ф. Тихинский, В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский. // *ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, 1989, вып.1(2), сс. 49-64
94. Улыбышева Л.П. Влияние давления газовой среды и температуры на скорость сублимации палладия и платины / Л.П. Улыбышева, Е.И. Рытвин // *Сб. «Сплавы благородных металлов»*, 1977, изд. «Наука», М., сс. 161–163.
95. С. Герцрикен Д.С. Испарение углерода из стали / Д.С. Герцрикен, А.Г. Лесник, Н.П. Плотникова // *сб. Вопросы физики металлов и металловедение*, 1952, **3**, с. 135.
96. Hopkins B.J. A combined LEED/RHEED Auger study of oxygen adsorption on the W(112) surface / B.J. Hopkins and G.D. Watts // *Surf. Sci.*, 1974, **44**, №1, 237.
97. Полтораки О.М. Масс-спектрометрическое определение теплоты сублимации реальных кристаллов / О.М. Полтораки, Г.П. Панасюк // *ЖФХ*, 1957, Т.**31**, Ж 2, сс. 2644-2648.
98. Теревинская М.И. Рентгенофотоэлектронная и ожеспектроскопия в исследованиях поверхности твердого тела / М.И. Теревинская, О.И. Ткачук, В.В. Лобанов // *Поверхность*, 2016, Вып. 8(23), сс. 15–49.
99. Нищенко М.М. Отражение медленных электронов от графена на грани (110) W / М.М. Нищенко, С.В. Смольник, Н.А. Шевченко // *Металлофизика и новейшие технологии*, 2015, **37**, № 1, сс. 67-78.
100. Глебовский В.Г. Исследование процессов получения высокочистого молибдена / В.Г. Глебовский, Е.Д. Штинов, Н.С. Сидоров // *Перспективные материалы*, 2011, №11, сс. 51-53.
101. Дзядыкевич Ю.В. Исследование процесса очистки молибдена и вольфрама от примесей внедрения / Ю.В. Дзядыкевич, Р.М. Горбатюк // *Высокочистые вещества*, 1996, №1, сс. 57-61.
102. И.В. Голубцов, Ан.Н. Несмеянов, Вестник МГУ, 5, 1965
103. Фесенко В.В. Испарение тугоплавких соединений / В.В. Фесенко, А.С. Болгар // М.: *Металлургия*, 1966. 180 с.

104. Avery D.P. High temperature vaporization studies by mass spectrometry D.P. Avery, J. Cuthber, N. Prosser and C. Siek. // *J. Sci. Instr.*, 1966 Vol. **43**, No 7, pp .436-442.
105. Акишин П.А. Опыт использования серийного масс-спектрометра для изучения испарения труднолетучих веществ / П.А. Акишин, И.Н. Горохов, О.Т. Никитин, Ю.С. Ходеев // *ПТЭ*, 1960, В **4**, сс. 98-102.
106. Chatillon C. High-temperature mass spectrometry with the Knudsen cell / С. Chatillon, L.-F. Malheiros, P. Rocabois and M. Jeymond // *High Temperatures and High Pressures*, 2002, Vol. **34**, pp. 213-233.
107. Honig R.E. Vapor pressure data for solid and liquid elements / R.E Honig // *RCA Review*, 1962, **23**, N4 pp. 567–586.
108. Несмеянов Ан.Н. Измерение давления паров кобальта и никеля / Ан.Н. Несмеянов, Де Дык Ман // *ДАН СССР*, 1958, т. **123**, 6, сс. 1064–1067.
109. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы / Г.В. Бережкова // *М. Наука*, 1969, 158 с.
110. Бениева Т.Я. Дислокационное внутреннее трение в монокристаллах твердых растворов рения в молибдене / Т.Я. Бениева, Т.В. Голуб, О.Н. Кашевская, Л.Ф. Матвиенко, Д.Е. Овсиенко, И.Г. Полоцкий, Е.И. Соснина // *ФММ*, 1977, **44**, №5, сс. 1078-1084.
111. Соснина Е.И. Анизотропия микротвердости в монокристаллах W и W-Re / Е.И. Соснина, В.З. Балан // *Металлофизика*, 1982, **4**, № 1, сс. 87-93.
112. Герцрикен С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр // *М., Физматгиз*, 1960.
113. Дмитриев А. Б. Система централизованной откачки вакуумных установок / А. Б. Дмитриев, Н. П. Левей-Фишер // *ПТЭ*, 1961, № 45, сс. 8-11.
114. Лазарев Б. Г. Вакуумный адсорбционный насос / Б.Г. Лазарев, М.Ф. Федорова // *ЖТФ*, 1959, т. **29**, вып. 7, сс. 25-26.
115. Виноградов М.И. Триодный магниторазрядный насос с охлаждаемыми электродами / М.И. Виноградов, Е.М. Рудницкий // *ПТЭ*, 1966, № 2, с. 18.
116. Петржак К.А. Определение доли излучения, попадающей на круглую мишень от круглого источника / К.А. Петржак, М.А. Бак. // *ЖТФ*, 1955, т. **25**, № 4, сс.636-640.
117. Шампе Р. Физика и техника электровакуумных приборов / Р. Шампе // *М., Энергия*, 1964, Т. **2**. с. 92.
118. Кулик И.С. Применение радиоактивных изотопов в металлургии / И.С.

Кулик, И.А. Попов // *Металлургиздат*, 1956.

119. Несмеянов Ан. Н. Использование радиоактивных изотопов для определения давления насыщенного пара / Ан. Н. Несмеянов // *Атомная энергия*, 1957, т. **3**, вып. 9. сс. 227 – 237.

120. Корнев Ю.В. Проблемы металловедения и физики металлов / Ю.В. Корнев, В.Н. Голубкин // *Металлургиздат*, 1955, **2**, с. 432.

121. Несмеянов Ан.Н. Метод изотопного обмена для измерения скорости испарения и коэффициента диффузии металлов / Ан.Н. Несмеянов, Н.Ф. Лебедев, В.И. Лозгачев, Э.Г. Чудинов // Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1 – 5 июня, 1955, *Изд. АН СССР*, 1955, с. 79.

122. Edwards J.W. Vapor Pressures of Inorganic Substances. VIII. Molybdenum between 2151 and 2462°K / J.W. Edwards, H.L. Johnston, P.E. Blackburn // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, Vol. **74**, No 6, pp. 1539 – 1540.

123. Jones H.A. The Rates of Evaporation and the Vapor Pressures of Tungsten, Molybdenum, Platinum, Nickel, Iron, Copper and Silver / H.A. Jones, I. Langmuir, G.M.J. MacKay // *Phys. Rev.*, 1927, **30**, p. 201.

124. Ковтун Г.П. Прибор для зонной очистки тугоплавких металлов / Г.П. Ковтун, А.А. Круглых, В.С. Павлов // *ПТЭ*, 1966, № 1, сс. 211 – 212.

125. Ажажа В.М. Получение рения особой чистоты сочетанием химических и физических методов / В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, Ю.П. Бобров, В.А. Еленский // *В кн. Получение и анализ веществ особой чистоты*, М.: Наука, 1978, сс. 131-133.

126. Оромм Е Газы и углерод в металлах / Е. Оромм, Е. Гебхардт // *М.: Металлургия*, 1980.

127. Тонтегодс А.Я. Изучение диффузии внедрения атомов между поверхностью и объемом твердых тел. Диффузия углерода в рении / А.Я. Тонтегодс, Р.М. Абдулаев, Ф.К. Юсифов // *ЖТФ*, 1975, т. **45**, № 9, сс. 1904 – 1914.

128. Ажажа В.М. Анизотропия микротвердости монокристаллов рения / В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, В.А. Еленский, В.С. Беловол // *ФММ*, 1975, т. **39**, сс. 202 – 205.

129. Panish M.B. Vaporization of iridium and rhodium / M.B. Panish, L. Reif // *J. Chem. Phys.*, 1961, Vol. **34**, No 6, pp.1915 – 1918.

130. Коваленко В.Ф. Электроника НВЧ / В.Ф. Коваленко // *сб. Электронная техника, сер. 1*, 1969, № 10, с. 119.

131. Langmuir I. The vapor pressure of metallic tungsten / I. Langmuir // *Phys. Rev.*

1913, **2** pp. 329 – 342.

132. Кушнер В.С. Материаловедение, под ред. В.С. Кушнера / В.С. Кушнер, А.С. Верещака, А.Г. Схиртладзе, Д.А. Негров, О.Ю. Бургонова // *Изд-во ОмГТУ*, Омск, 2008, сс. 47 – 53.

133. Erich G. Low-Temperature Chemisorption. II. Flash Desorption of Carbon Monoxide / G. Erich // *J. Chem. Phys.* 1961, **34**, p. 39.

134. В.К. Власов, Автореферат кандидатской диссертации, МГУ, 1970.

135. Langmuir I. The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption / I. Langmuir // *Phys. Rev.* 1916, **8**, pp. 149 – 176.

136. Becker J.A. Reactions of Oxygen with Pure Tungsten and Tungsten Containing Carbon / J.A. Becker, E.J. Becker, and R.G. Brandes // *J. appl. Phys.* 1961, **32**, p. 411.

137. Л.И. Мелешко, Е.И. Соснина, Сб. «Металлофизика», вып. 30, Киев, «Наукова Думка», 1970, с. 151.

138. Л.И. Мелешко, Е.И. Соснина, Сб. «Металлофизика», вып. 34, Киев, «Наукова Думка», 1971, с. 92.

139. Соснина Е.Н. Влияние степени чистоты на дислокационную структуру монокристаллов вольфрама / Соснина Е.Н., Мелешко Л.И., Матвиенко Л.Ф. // сб. *Рост и дефекты металлических кристаллов*, Киев, Наукова Думка, 1972, сс. 192 – 200.

140. Dettorre J.F. Evaporation processes, in: C.F. Powel, J.H. Oxley, J.M. Blocher Jr. (Eds.) / J.F. Dettorre, T.G. Knorr, E.H. Hall // *Vapor Deposition*, Wiley, New York, 1966, pp. 62 – 101.

141. Shakirova S.A. The influence of structure of tungsten monocrystal different faces and substrate temperature on emission properties of dysprosium-tungsten and erbium-tungsten systems / S.A. Shakirova, M.A. Shevchenko, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov // *Vysokochistye Veshchestva*, 1990, Vol. **22**, № 2, pp. 57 – 62.

142. В.З. Балан, Е.И. Соснина, Сб. «Металлофизика», вып. 34, Киев, «Наукова Думка», 1971, с. 100.

143. Lifshitz I.M. Correlation in Solid Solutions / I.M. Lifshitz, G.I. Stepanova // *JETP*, 1958, Vol. **6**, No 2, p. 379.

144. Dekhtyar I.Ya. The use of positrons for the study of solids / I.Ya. Dekhtyar // *Physics Reports*, 1974, Vol. **9**, Iss. 5, pp. 243 – 353.

145. Fujiwara K. Fermi Surfaces of Copper-Aluminum Alloys by Positron Annihilation / K. Fujiwara, O. Sueoka, and T. Imura // *J. Phys. Soc. Japan* 24, 1968, p. 467–475.

146. Taylor N.J. A low energy electron diffraction study of the structural effect of oxygen on the (111) face of a tungsten crystal / N.J. Taylor // *Surface Sci.* 1966, **2**, p. 544.
147. Feuerbacher B. Volume and surface photoemission from tungsten. I. Calculation of band structure and emission spectra / B. Feuerbacher, M.R. Adriaens // *Surface Sci.*, 1974, Vol. **45**, № 2, p. 553.
148. Dekhtyar I.Ya. Elektronnaya struktura i elektronnye svoistva perekhodnykh metallov i ikh splavov / I.Ya. Dekhtyar and V.V. Nemoshkalenko // *Naukova Dumka*, Kiev 1971.
149. Белоус О.А. Влияние легирования на структуру и механические свойства монокристаллов вольфрама / О.А. Белоус, В.Н. Минаков, Д.Е. Овсиенко, Е.И. Соснина, В.И. Трефилов // *Металлофизика*, 1975, вып. 62, сс. 60 – 65.
150. Будаговский С.С. Некоторые особенности электронного строения твердых растворов W-Re / С.С. Будаговский, В.Н. Быков, М.И. Гаврилюк, В.Н. Подъячев // *Металлофизика*, 1973, вып. 44, сс. 57 – 67.
151. Савицкий Е.М. Свойства твердых растворов вольфрам-рений, в кн. Исследование и применение сплавов рения / Е.М. Савицкий, В.Я. Чеховской, К.Б. Поварова // *М.: Наука*, 1975, с. 71 – 73.
152. Дехтяр И.Я. Влияние рения на структуру и парамагнитную восприимчивость монокристаллов вольфрама / И.Я. Дехтяр, Д.Е. Овсиенко, Е.И. Соснина, Р.Г. Федченко // *Металлофизика*, 1975, вып. 62, сс. 66 – 69.
153. Ган Т.Г. Влияние растворенных элементов на переход тугоплавких металлов из пластичного в хрупкое состояние / Т.Г. Ган, А. Гильберт, Р.И. Джаффи // *Свойства тугоплавких металлов и сплавов*, М.: *Металлургия*, 1968, сс.28 – 67.
154. Соснина Е.И. Связь характера распределения добавок, дислокационной структуры и свойств легированных монокристаллов Мо и W / Е.И. Соснина // *Тугоплавкие металлы, сплавы и соединения с монокристаллической структурой*, М.: *Наука*, 1984, сс. 115 – 125.
155. Савицкий Е.М. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов // *М.: Наука*, 1982, с. 260.
156. Дехтяр И.Я. Диффузия и электронное строение в сплавах переходных металлов / И.Я. Дехтяр, М.И. Дехтяр // *Препринт №3, Институт металлофизики АН УССР*, 1972.
157. А.Н. Несмеянов, В.И. Лозгачев, Н.Ф. Лебедев, ДАН СССР, 1955, IC2, №2,

307;

158. А.А. Жуховицкий, М.Е. Яницкая, С.Н. Крюков, ЖФХ, 1955, 29, №7, 1338

159. Корпеев Ю.В. Изучение сублимации серебра методом радиоактивных изотопов и при помощи масс-спектрометра / Ю.В. Корпеев, Е.З. Винтайкин // *ДАН СССР*, 1956, т. **107**, № 5, сс. 661 – 663.

160. Л.И. Иванов, И.С. Куликов, М.П. Матвеева, Изв. АН СССР, ОТН. 1955, 8

161. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко // *М., Металлургиздат*, 1962, т. **2**.

Перелік умовних позначень

ТЕП – термoeмісійний перетворювач

ХЧ – хімічна чистота

КРАФ – кутовий розподіл анігіляційних фотонів

ПФ – поверхня Фермі

α – коефіцієнт Ленгмюра (коефіцієнт випаровування)

T – температура

G – швидкість випаровування

P – тиск пари

M – молекулярна маса

R – газова стала

m – маса речовини, що випарувалась

S – площа випаровування

t – час випаровування

Ω – частка випромінювання, що потрапила на мішень

k – коефіцієнт, що залежить від взаємного розташування зразка, діафрагми і мішені

$R_{\text{зал}}$ – відносний залишковий опір

ΔH_{T} – теплота сублімації

θ – кут між анігіляційними гама-квантами

$N(\theta)$ – швидкість рахунку співпадінь

$f_{-}(\vec{k})$ і $f_{+}(\vec{k}')$ – ймовірності анігіляції електрона і позитрона в стані з хвильовим вектором k і k'

$\psi_{\vec{k}}^{-}(\vec{r})$ і $\psi_{\vec{k}'}^{+}(\vec{r})$ – хвильові функції позитрона і електрона

$\rho(\vec{P})$ – розподіл моментів анігілюючих пар

C – концентрація легуючого елемента

D – коефіцієнт дифузії

$Q(0,t)$ – кількість речовини, що випаровується