

## Відгук

на дисертаційну роботу Віктора Івановича Патоки «Дослідження параметрів випаровування тугоплавких металів та їх сплавів у надвисокому вакуумі», що представлена до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дослідження сублімаційних властивості тугоплавких перехідних металів та їх сплавів за високих температур та вакууму є одним із найбільш цікавих як у науковому плані завдань, так і з точки зору практичного використання 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. Тому тема дисертаційної роботи В. І. Патоки є безумовно актуальною.

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.

Новизна отриманих результатів обумовлена у першу чергу методичними розробками автора, які дозволили вперше надійно встановити кількісні характеристики випаровування досліджуваних тугоплавких металів та їх сплавів, що уможливило прогнозування тривалості їх експлуатації в екстремальних умовах.

Серед найбільш значимих методичних розробок можна виділити наступні:

1. Створено оригінальне устаткування для контролю залишкових газів за умов надвисокого вакууму (до  $10^{-11}$  тор), що дозволило дослідити вплив високих температур (до  $3200^{\circ}\text{C}$ ) і домішок втілення на швидкості випаровування перехідних металів та їх сплавів, зокрема процеси дифузії домішок втілення та заміщення під час високотемпературних термічних обробок та вплив останніх на сублімаційні властивості перехідних металів.

2. Була створена надвисоковакуумна високотемпературна установка з повністю безмасляною системою відкачки, що дозволяє отримувати відтворювані і надійно контрольовані умови експериментів.

3. При створенні апаратури, що відповідає цим вимогам, були вирішені такі основні питання: отримання надвисокого вакууму ( $10^{-11}$  тор) без вуглеводневих сполук; контроль умов експериментів; аналіз газовиділень досліджуваних об'єктів; нагрів зразків до високих температур і стабілізація їх температури в процесі вимірювань; вимірювання температури об'єктів; зневуглецювання зразків.

4. Автор проявив себе, як висококваліфікований та відповідальний експериментатор, наприклад, зразки у формі дисків діаметром 10 мм і товщиною 2,5 мм виготовлялися електроіскровим орієнтованим різанням монокристалів уздовж площин  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  і  $\{111\}$  з точністю  $\pm 20'$ , 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, який виключав внесення в кристал додаткових спотворень.

Це дозволило отримати унікальні нетривіальні результати, які можна розділити на дві групи:

1. Для цілої низки тугоплавких елементів отримано найбільш точні значення параметрів сублімації. (Зокрема йдеться про W, Mo, Re, Ir, Os, Pt, та деякі сплави). Це дуже важливо, оскільки загально прийнятим є твердження, що серед фізичних властивостей, які можуть застосовуватися для оцінки сил міжатомної взаємодії, таких як модулі пружності, температури та теплоти плавлення, теплоти сублімації, саме останні розглядаються як найбільш адекватна характеристика сил міжатомного зв'язку.

2. До другої групи результатів належать вже більш детальні, і дуже значимі особливості залежностей параметрів сублімації від різних факторів таких як вміст та розподіл домішок втілення, зокрема вуглецю, типу кристалічної ґратки, її орієнтації відносно поверхні, дефектності. Відзначимо, що незважаючи на доволі серйозні складнощі в інтерпретації отриманих результатів, ситуація полегшується тим, що з даних автора чітко впливає наступне. Переважна більшість отриманих температурних залежностей параметрів сублімації у дослідженому інтервалі температур описується «простими» залежностями типу Арреніуса. І тому визначення теплот та швидкостей сублімації з доволі високою точністю виглядає доволі надійним, а у тих нечисленних випадках, коли такі відхилення є помітними, можна доволі чітко визначити інтервал прояву таких аномалій, та відповідно обговорити причини. Найбільш цікавими в цій групі видаються наступні результати:

а) Цікавим є результат по дослідженню випаровування та дифузії в сплавах системи залізо-платина. Показано, що теплота випаровування заліза зі сплаву Pt-Fe на 30% більша відповідної величини для чистого заліза. Звертає на себе увагу досить висока енергія активації дифузії заліза в досліджуваному сплаві. Отримані відносно великі значення енергетичних параметрів процесів випаровування і дифузії ( $Q_a = 125$  ккал/моль,  $Q_D = 92$  ккал/моль) свідчать про великі енергії міжатомної взаємодії в цьому сплаві. Автор доволі обґрунтовано припускає, що це обумовлено збереженням ближнього порядку навіть за високих температур. Особливу увагу привертає різка зміна кінетики випаровування у доволі вузькому (буквально 30 K) інтервалі температур близькому до переходу порядок-безлад для еквіатомного сплаву.

б) При дослідженні випаровування моно- та полікристалічного молібдену показано, що основний вплив на сублімаційні властивості

досліджених в роботі кристалів тугоплавких металів чинять домішки вуглецю. Встановлено, що через суттєву забрудненість полікристалічного молибдену спостерігаються значно вищі швидкості випаровування, ніж для монокристалічних зразків. У той же час, суттєвої різниці в величинах теплоти сублімації не спостерігається. Експерименти з полікристалічним молибденом, отриманим шляхом електронно-променевої переплавки молибденового порошку високої чистоти у вакуумі  $5 \cdot 10^{-5}$  тор, показали значно вищі кількості забруднюючих домішок та, як наслідок, вищі швидкості випаровування, ніж у монокристалічних зразків. У той же час, суттєвої різниці в величинах теплоти сублімації не спостерігалось.

в) 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.

г) Дуже прецизійні експерименти проведено на монокристалах ренію. Автор порівняв випаровування з різних граней монокристалів ренію при різному ступені рафінування.

д) Можливо, найбільш важливі, детальні та цікаві дослідження здійснено на монокристалах вольфраму. 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.

Встановлено, що для граней (100)<sub>||</sub> і (110)<sub>||</sub> в початковому стані зразків спостерігається значна анізотропія швидкостей і теплот сублімації. Швидкості сублімації вищі в кілька разів у грані (100)<sub>||</sub>, ніж у грані (110)<sub>||</sub> 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  $\sim 20\%$ .

Привертають увагу дані по залежності тиску пари вольфраму від температури для монокристалу невисокої чистоти Рис. 4.4.

Автор пояснює ефект, що спостерігається при зміні температури в околі температури  $2700$ – $2800^\circ\text{C}$ , виділенням карбідної фази при зниженні температури. Для найбільш чистих монокристалів автор чітко встановив, що для грані (111) швидкості сублімації менші, а теплота сублімації більша, ніж для грані (110). Автор пояснює це особливостями структури грані (111), яка, як відомо, в ОЦК-гратці є більш пухкою гранню у порівнянні з щільноупакованими гранями (110) і (100).

Цікаві дані наведено у табл. 4.19. Автор знайшов помітну



тетрагональність при збільшенні вмісту вуглецю з чим можливо і пов'язана різниця у випаровуванні з еквівалентних граней розташованих паралельно та перпендикулярно вісі росту.

Дуже важливою є ремарка автора на стор. 100, що «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, іонне 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 термоемісійного 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.»

Зауваження.

1. Звичайно, можна погодитися із автором про надзвичайну складність інтерпретації процесів випаровування навіть при наявності відносно невеликої концентрації домішок. Проте автор, як на мій погляд, недостатньо використав відносно «простий» характер отриманих залежностей в координатах Арреніуса. При співставленні швидкості випаровування та енергії сублімації було б варто звернути увагу і на фізичний зміст предекспоненційного члену виразу, який має містити інформацію і про зміну ентропії, а також зміну площі «чистої» поверхні при різних обробках, та можливо деякі інші деталі зміни тонкої будови поверхні.

2. На стор. 114 автор, порівнюючи випаровування з різних граней вживає не дуже вдалий вираз «пухкість». Як на мене різниця у швидкостях випаровування обумовлена не «пухкістю», а тим, що саме напрям [111] є найбільш щільно упакований і, наприклад,  $d_{111} < d_{110} < d_{001}$ .

3. Зміну швидкості випаровування монокристалу вольфраму (Рис. 4.4.) в околі температури 2700°C автор пов'язує із виділенням карбідів при зниженні температури. Але ж їх можлива кількість при такому вмісті вуглецю є надзвичайно малою. Було б варто обговорити можливий зв'язок із тим, що при температурі 2710°C згідно діаграми станів при збільшенні вмісту вуглецю може з'явитися рідка фаза. На поверхні за рахунок сегрегації вміст вуглецю може бути доволі значним і виникнення «рідиноподібного» стану поверхні може змінити характер випаровування.

4. Дещо ускладнює сприйняття отриманих автором результатів їх опис із посиланням на «номери» зразків та номери монокристалів. Весь час

доводиться повертатися до таблиць, які розташовані по тексту в іншому місці від обговорюваного рисунку. Прикладом може бути авторська фраза «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». Можливо було б доцільно значну частину таблиць та графіків винести у додаток, а при обговоренні отриманих закономірностей обмежитися більш узагальненими схемами із посиланням там, де треба, на додаток.

Зроблені зауваження носять значною мірою дискусійний характер, та почасти редакційний і суттєво не впливають на дуже високу оцінку роботи.

Ми маємо справу із унікальним, неймовірно точним експериментом, та отриманням найбільш надійних у порівнянні із іншими дослідженнями даних по параметрам випаровування низки важливих для науки і практики об'єктів.

Скрупульозно досліджено та детально описано раніше невідомі цікаві експериментальні факти, та зроблено узагальнення, які дозволяють більш ефективно застосовувати монокристали тугоплавких металів у спеціальних виробках нової техніки.

Робота дуже добре опублікована. Можна стверджувати, що за кількістю і якістю публікацій та отриманих результатів робота суттєво перевищує вимоги до кандидатських дисертацій. Унікальність отриманих наукових результатів викликає повагу. Виходячи із викладеного, у мене є всі підстави вважати, що робота безумовно задовольняє вимогам до кандидатських дисертацій, а її автор Патока Віктор Іванович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент  
доктор фізико-математичних наук  
професор, академік НАН України  
Заступник директора  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України



С. О. Фірстов