

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

ПАТОКА Віктор Іванович

УДК 536.45, 538.931, 538.971

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Науковий керівник:

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

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
академік НАН України
Фірстов Сергій Олексійович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, заступник директора з наукової роботи

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Федорус Олексій Григорович,
Інститут фізики НАН України, провідний науковий
співробітник відділу фізичної електроніки

Захист відбудеться 29 грудня 2020 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

З матеріалами дисертації можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36) та/або на веб-сайті Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за посиланням
<https://www.imp.kiev.ua/download/dissert/PatokaV.I.zip>

Автореферат розіслано 27 листопада 2020 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



Т. М. Радченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнім часом стрімко відновлюється інтерес до прямих перетворювачів енергії, у т.ч. термoeмісійних (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 вищезазвані 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 унеможливлювала 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 уможливорює 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 термозмиссионного 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: Всесоюзна конференція «Поверхность–89», Черногловка, 4-6 июля, 1989; XIX Всесоюзна 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і основні наукові завдання дослідження, об'єкт і предмет дослідження, висвітлено зв'язок роботи з науковими програмами, показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення описано структуру та обсяг дисертації.

Розділ 1 присвячено огляду теоретичних і експериментальних робіт щодо сучасного стану питання по випаровуванню рідких і твердих тіл; розглянуто моделі та механізми випаровування, особливості кінетики фазових перетворень конденсат–пар; описано найбільш уживані методики. З проведеного в цьому розділі аналізу стану досліджень сублімації перехідних металів випливає, що, незважаючи на значне число робіт, присвячених експериментальному вивченню параметрів сублімації 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. Розбіжність результатів слід пов'язувати, насамперед, з різницею умов експериментів і чистотою досліджуваних об'єктів. Переважну більшість сторонніх досліджень сублімаційних 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 сублімації.

У **Розділі 2** розглянуто принципи роботи надвисоковакуумної високотемпературної установки з безмасляною системою відкачки, що дозволяє отримувати відтворювані і надійно контрольовані умови експериментів, надано обґрунтування вибору методу і умов експерименту. Контроль умов експериментів передбачав 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. Створено надвисоковакуумну установку, відмінною особливістю якої є наявність повністю безмасляної системи відкачування, що дає можливість отримувати в вимірювальній камері залишкову атмосферу, вільну від вуглеводневих сполук. Створення такого комплексу апаратури дозволило розробити на основі методу випаровування з відкритої поверхні методики вивчення сублімаційних властивостей тугоплавких металів, а саме: мікрогравіметричну методику для отримання кількісних параметрів процесу сублімації та мас-спектрометричну методику для якісного аналізу. Для вивчення впливу вуглецю на випаровуваність металів була розроблена методика зневуглецювання досліджуваних об'єктів в атмосфері кисню.

У даній роботі реалізовано один з різновидів диференціального методу Ленгмюра — метод визначення тиску пари за швидкістю її витікання через діафрагму. Ця швидкість визначається масою речовини Δm , що конденсується на мішені, та часом випаровування t . Розрахунки тиску велися за формулою

$$P = k \frac{\Delta m}{St} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (1)$$

де Δm — маса речовини, що конденсується на мішені; t — час випаровування; S — площа зразка ефективного діаметра; M — молекулярна маса пари; T — абсолютна температура; R — газова стала. Коефіцієнт k залежить від взаємного

розташування зразка, діафрагми й мішені. Він визначає наскільки загальна кількість речовини, яка випаровується, більша за кількість речовини, сконденсованої на мішені.

Для дослідження атомної структури монокристалів вольфраму використовувався рентгеноструктурний метод. Для вивчення електронних властивостей кристалів використовувався метод позитронної спектроскопії.

У **Розділі 3** представлено результати дослідження впливу домішок втілення на сублімаційні властивості молібдену, ренію, іридію та осмію. Для вивчення впливу домішок на параметри випаровування молібдену було проведено дослідження випаровуваності монокристалів молібдену в умовах надвисокого вакууму. Вихід на стабільні значення пружності пари молібдену після відпалу за температури 2400°C відбувався протягом 1 год (рис.1). За більш низьких температур відпалу час виходу на стабільні значення тиску значно збільшувався. Дослідження показали, що відпал за температур близько 2100–2300°C протягом кількох годин не призводив до ефективного очищення зразків, тому отримані швидкості випаровування були істотно вищі, ніж наведені на рис. 1. Тиск пари молібдену для монокристалічних зразків до і після відпалу при 2400°C протягом однієї години вимірювали в інтервалі 2020–2400°C. Результати вимірювань представлено на рис. 2, на якому також наведено для порівняння швидкості випаровування полікристалічного зразка, яка є найвищою. Швидкість випаровування тим більша, чим вище проходить експериментальна залежність $\ln P$ від $1/T$.

Вакуумна система і засоби відкачування, використані в даній роботі, дозволили отримати дуже чисті умови. Сумарний тиск залишкових газів (рис. 3, а) визначався, в основному, воднем, аргонем і незначною кількістю — 28 мас.% (N_2^+ , CO^+). Газовиділення електронної гармати було зведено до мінімуму шляхом тривалого тренування і, як видно з рис. 3, б, спектр газів незначно відрізнявся від початкового. Елементи кріплення зразка виділяли незначну кількість газів.

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

$$\lg P = 9,41 - \frac{31900}{T} \quad (2)$$

Теплота випаровування для даного інтервалу температур становить 146 ккал/(г-атом).

Експерименти з полікристалічним молібденом, отриманим шляхом електроннопроменевої переплавки молібденового порошку високої чистоти у вакуумі $5 \cdot 10^{-5}$ торр, 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 роботі також вивчався вплив домішок на сублімаційні властивості

монокристалів ренію. Використовувалися монокристали ренію, отримані методом безтигельного зонного плавлення на зародку орієнтації $[0001]$ із застосуванням хімічних та фізичних методів для їх подальшого очищення від домішок. 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 $(01\bar{1}0)$.

$P \cdot 10^3$, торр

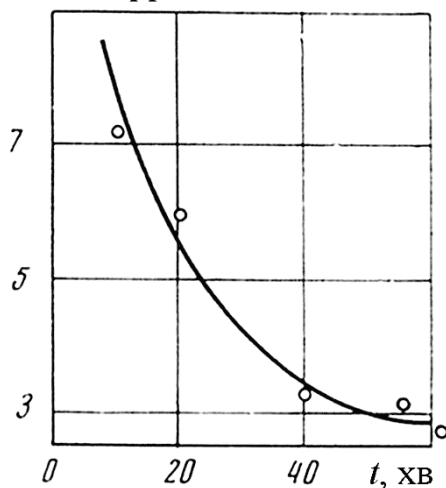


Рис. 1. Залежність тиску пари молібдену від часу відпалу за температури $T = 2400^\circ\text{C}$.

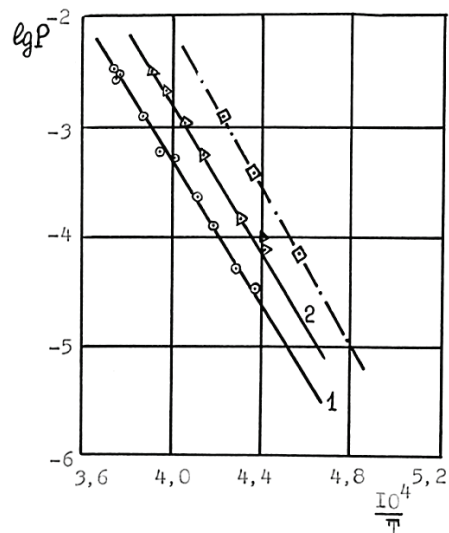


Рис. 2. Залежність тиску пари молібдену від оберненої температури: \circ – експериментальні дані для зразка після відпалу; Δ – для зразка без попереднього відпалу; \square – для полікристалічного зразка.

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. 1). Вивчення сублімації проводилося в інтервалі температур $2330\text{--}3030^\circ\text{C}$. Для видалення газових і легколетких домішок зразки попередньо відпалювали за температури 3030°C протягом кількох годин.

Після відпалу за температури близько 2700°C протягом декількох годин зразки різних монокристалів розрізнялися, головним чином, вмістом домішки вуглецю. В роботі вперше одержано надійні значення параметрів сублімації (швидкості та теплоти сублімації) монокристалів ренію в залежності від ступеню їх чистоти. Показано, що основний вплив на сублімаційні властивості монокристалів ренію чинять саме домішки вуглецю.

Виявлено наявність кристалографічної анізотропії сублімаційних властивостей основних граней монокристалів ренію (рис. 4). Так, для грані (0001) швидкість сублімації зі збільшенням концентрації домішок значно збільшується, а для грані $(01\bar{1}0)$ навпаки, дещо зменшується. Швидкість

сублімації ренію з грані (0110) 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.

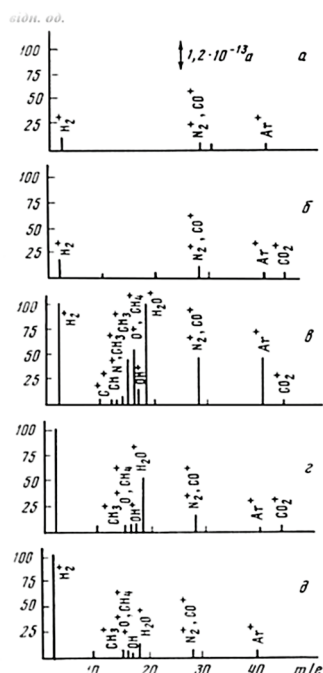


Рис. 3. Спектри залишкових газів у вимірювальній камері: *а* – без нагріву зразка, $P=4 \cdot 10^{-11}$ торр; *б* – за ввімкненої гармати, $P=1 \cdot 10^{-9}$ торр; *в* – при нагріві зразка до 2400°C , $P=3 \cdot 10^{-8}$ торр; *г* – через 30 хв. після прогріву, $P=1 \cdot 10^{-8}$ торр; *д* – через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

Таблиця 1. 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	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$

В роботі також було проведено дослідження полікристалічного іридію чистоти 99,78% з метою отримання надійних експериментальних даних по його випаровуваності. Очищення поверхні зразка іридію від вуглецю полягало в тривалому (15 годин) прогріванні за температури 1940°C в атмосфері кисню за тиску $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ торр. Експериментальні дані, отримані у початковому стані та після зневуглецювання зразків іридію наведено на рис. 5 і 6. Можна помітити значний вплив домішки вуглецю на швидкість випаровування в діапазоні $1900\text{--}2300^{\circ}\text{C}$: до зневуглецювання швидкість значно менша, ніж після.

Для встановлення надійних експериментальних даних по параметрах випаровування полікристалічного осмію вивчалися зразки, отримані з порошку

чистоти 99,8% пресуванням і наступним спіканням у вакуумі. Значення швидкостей випаровування отримано в інтервалі 2330–2630°C і наведено на рис. 7. Незважаючи на значне підвищення швидкості випаровування осмію після зневуглицювання (відпалом за температури 1200°C протягом 20 годин в атмосфері кисню $(1,3\text{--}4) \cdot 10^{-4}$ Па), величина теплоти випаровування залишилася такою ж, як і для вихідного стану. Це може бути пов'язано 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. Виявлений раніше вплив малих кількостей вуглецю на випаровування вольфраму і іридію дозволяє припустити і аналогічний вплив в разі осмію.

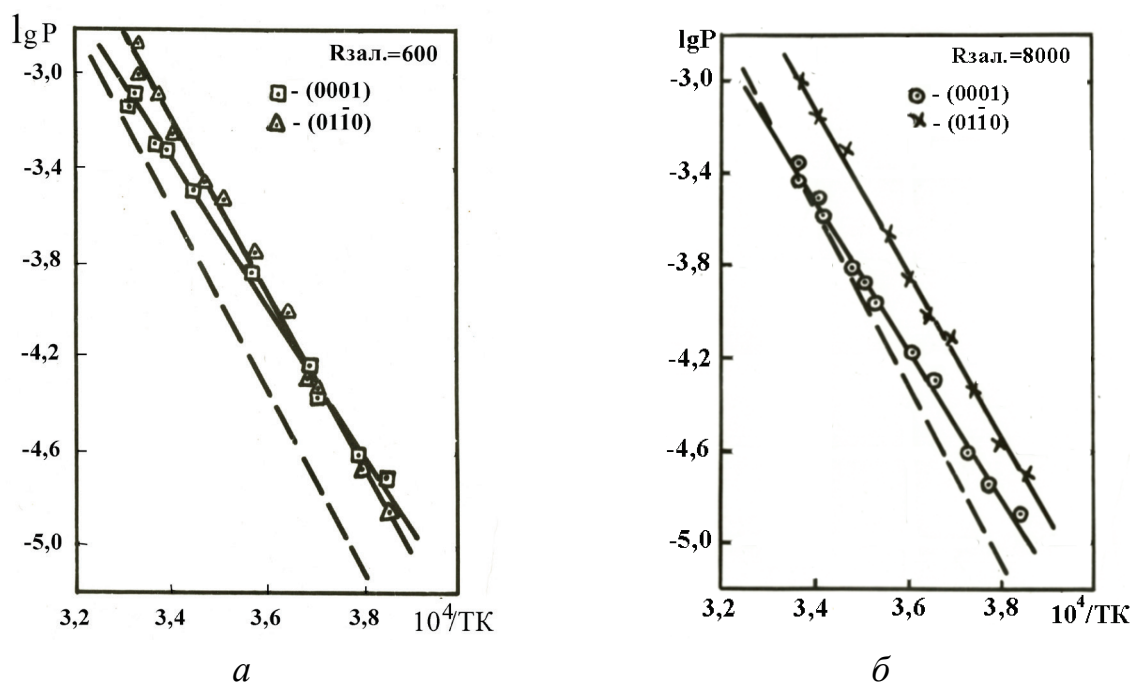


Рис. 4. Вплив орієнтації на температурну залежність тиску пари монокристалів Re з $R_{\text{зал}} = 600$ (а) та 8000 (б) (пунктир — дані роботи [Ан. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, М.: Изд-во АН СССР, 1961]).

Як видно, швидкість випаровування і тиск насичених парів зросли в 1,5 рази в порівнянні з вихідним станом зразків осмію. Проте значення теплоти сублімації в обох випадках практично збіглися в межах похибки експерименту. У порівнянні з іридієм, осмій має значно нижчі (на два порядки) значення швидкостей випаровування.

У Розділі 4 наведено результати дослідження впливу малих кількостей домішки 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. Використовувалися монокристали вольфраму, отримані пресуванням порошкових заготовок, спіканням їх і

плавленням електронно-безтигельним зонним способом. Застосовувалися порошки вольфраму різної чистоти, вміст домішок втілення в порошок 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.%. Кількість O_2 в монокристалі складала 10^{-2} мас.%.

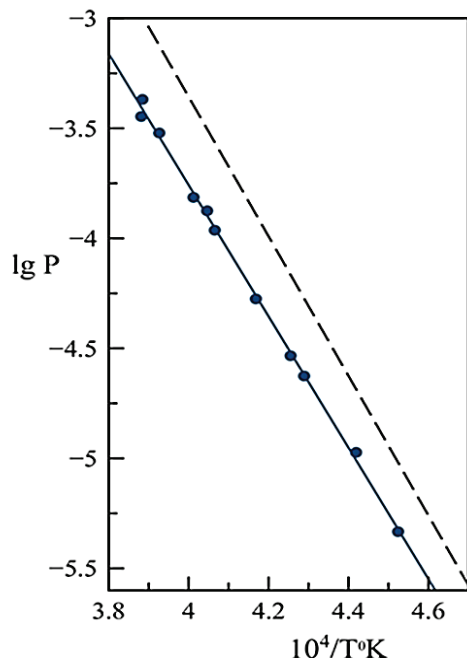


Рис. 5. Залежність тиску пари іридію від температури для вихідного стану: $\lg P = a(10^4/T + b)$; ● – експериментальні дані ($a = -2,98$, $b = 8$); - - - розрахунок ($a = -3,17$, $b = 9,33$).

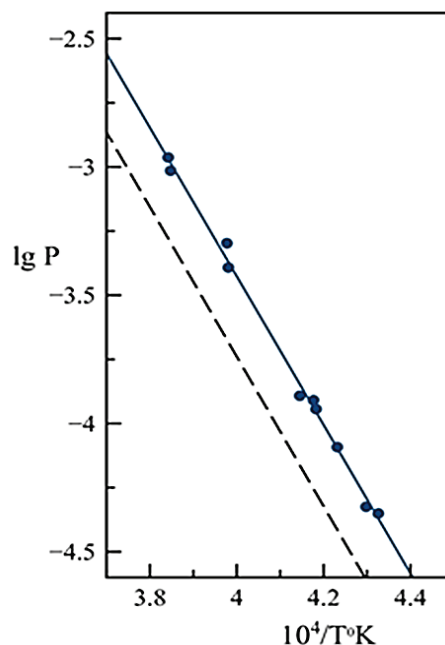


Рис. 6. Залежність тиску пари іридію від температури після знеуглецювання в O_2 : $\lg P = a(10^4/T + b)$; ● – експериментальні дані ($a = -2,90$, $b = 8,16$); - - - розрахунок ($a = -2,92$, $b = 7,92$).

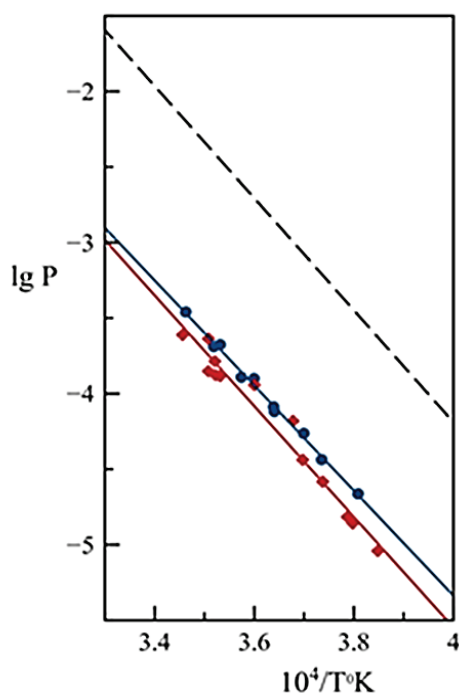


Рис. 7. Залежність тиску пари осмію від температури: $\lg P = a(10^4/T + b)$; ♦ – експериментальні дані до обробки в O_2 ($a = -3,66$, $b = 9,1$); ● – експериментальні дані після знеуглецювання ($a = -3,48$, $b = 8,57$); - - - розрахунок.

Завдяки різній технології виготовлення монокристалів з порошку вольфраму однакової чистоти (99,98%), було отримано монокристали з різним вмістом вуглецю. 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. 2.

Таблиця 2. Орієнтаційні характеристики зразків, виготовлених з монокристалів № 1, 2, 4 та вихідний вміст вуглецю в них.

№ зразка	Грань	Тип розрізу	№ монокристалу	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	-

Із залежностей тиску пари вольфраму від температури (рис. 8) видно, що 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 стримуючий вплив вуглецю на процеси сублімації: швидкість випаровування в цьому випадку зменшується в 2–3 рази.

Варто відзначити, що за температур, які відповідають температурам розпаду карбідів вольфраму, спостерігається зміна типу впливу вуглецю на швидкість випаровування, оскільки нижче 2700°C твердий розчин вуглецю у вольфрамі розпадається з утворенням карбідів, які мають більші швидкості випаровування (рис. 9).

При дослідженні еквівалентних граней монокристалів вольфраму була виявлена анізотропія параметрів випаровування (рис. 10). Існування цієї анізотропії пов'язується з наявністю домішок вуглецю. З метою з'ясування механізму впливу вуглецю вивчався комплекс властивостей для різних еквівалентних і нееквівалентних граней монокристалів вольфраму.

Досліджувалися монокристали вольфраму з орієнтаціями вісі росту [100] і [110], вирізані перпендикулярно (\perp) і паралельно (\parallel) вісі росту. До вимірювань зразки відпалювали за температури 2900°C у вакуумі $5 \cdot 10^{-10}$ торр впродовж 1,5 години. За цих умов з кристалу видаляються всі домішки, крім вуглецю, початковий вміст якого наведено в табл. 3.

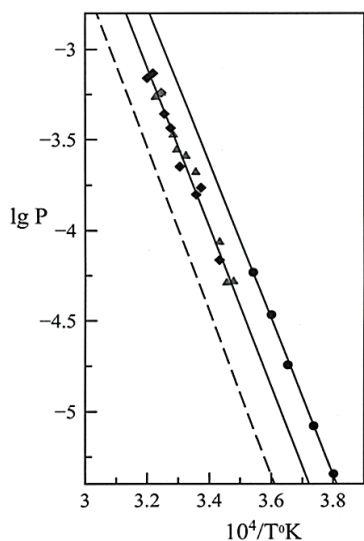


Рис. 8. Залежність тиску пари вольфраму від температури:
● – зразок № 15, ■ – зразок № 12, ▲ – зразок № 13,
штрихова лінія – дані робіт В. Ф. Коваленко та R. E. Honig.

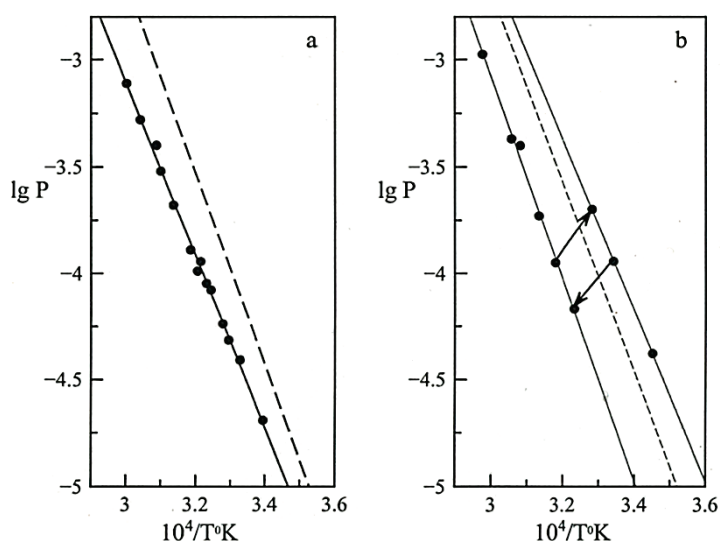


Рис. 9. Залежність тиску пари вольфраму від температури:
а – зразок № 8, б – зразок № 14;
● – експериментальні дані,
штрихова лінія – дані робіт В. Ф. Коваленко та R. E. Honig.

Таблиця 3. Початковий вміст вуглецю в зразках монокристалів вольфраму, а також параметри ґратки, дані позитронної спектроскопії та значення теплоти сублимації Q_s (у знаменнику значення Q_s після додаткового зневуглецювання).

Кристал	Орієнтація	Вісь росту [HKL]	Вміст вуглецю	$f = \frac{N(0)}{N(10)}$	$d, \text{\AA}$	На 25 знятті шару		Q_s ккал/моль
						f	$d, \text{\AA}$	
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	3,167	185 ± 3
	(100) \parallel			6,2	3,1643	6,3	3,164	160
3	(110) \perp	[110]	$1 \cdot 10^{-3}$	5,33	-	-		$\frac{185}{175} \pm 3$
	(110) \parallel			5,43	-	-		$\frac{185}{175}$

Для дослідження атомної структури використовувався рентгеноструктурний метод, а для дослідження анізотропії поверхні Фермі в еквівалентних кристалографічних напрямках було застосовано метод позитронної анігіляції з використанням кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ). В

таблиці 3 наведено параметри ґратки (*d*) та дані позитронної спектроскопії (*f*). Спостерігається їх суттєва відмінність для різних еквівалентних напрямів. Отримані дані вказують на відсутність впливу на ефект анізотропії інших дефектів, окрім домішки вуглецю. Так, дія дислокацій на форму КРАФ в даному випадку виключається, оскільки густина дислокацій на 4 порядки менша, ніж необхідна для пояснення величини спостережуваного ефекту. Натомість, атоми вуглецю можуть по-різному спотворювати ОЦК-ґратку у розглядуваних еквівалентних напрямках, що проявляється в анізотропії поверхні Фермі та відповідних електронних і сублімаційних властивостей вольфраму. З двох можливих положень атомів вуглецю в міжвузлях решітки вольфраму переваги мають тетраедричні положення, тому що в цьому випадку забезпечується зміна міжплощинних відстаней як для площин (100), так і для (110), тобто має відбуватися упорядкування домішки вуглецю у ґратці W.

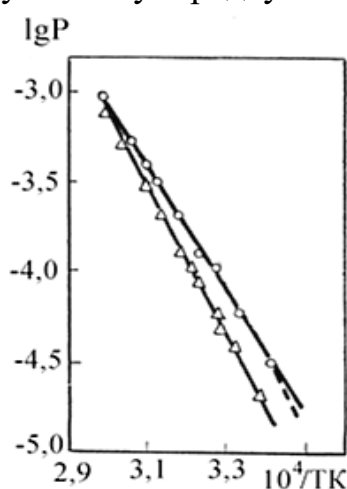


Рис. 10. Температурна залежність тиску пари вольфраму з гранями Δ – (100) \perp (зразок № 8) та \circ – (100) \parallel (зразок № 9).

В даній роботі вивчалася також сублімація зразків W–Re, вирізаних по однаковим площинам (100), що перпендикулярні та паралельні напрямам росту. 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, представленого пунктирною лінією на рис. 11. При цьому підвищення швидкості сублімації з вмістом Re відбувається за рахунок більш високої випаровуваності Re. Натомість швидкість сублімації монокристалів W з 0,1 ваг.% Re (рис. 12) та 4,2 ваг.% Re (рис. 13), що містять більше вуглецю ($1 \cdot 10^{-2}$ та $8 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C), є нижчою, ніж у W. Таким чином, має місце конкуренція двох впливів — збільшення швидкості випаровування за рахунок зростання концентрації ренію та її зменшення, обумовлене зростанням кількості розчиненого вуглецю. За низьких концентрацій C ($3 \cdot 10^{-3}$ ваг. % C) переважає ефект, обумовлений додаванням ренію, а за концентрацій C від $8 \cdot 10^{-3}$ ваг. % визначальним стає вплив вуглецю. Орієнтаційні та сублімаційні характеристики зразків, а також концентрації ренію і вуглецю наведено в табл. 4. 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 анізотропією розподілу С по об'єму кристалу в напрямках вздовж (волокниста структура) і впоперек (комірчаста структура) вісі росту (рис. 14).

Таблиця 4. Орієнтаційні та сублімаційні характеристики для зразків сплаву W–Re з різними концентраціями ренію і вуглецю.

№ Па- ртії	№ зра- зка	Орієнтація	Концентрація С, 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

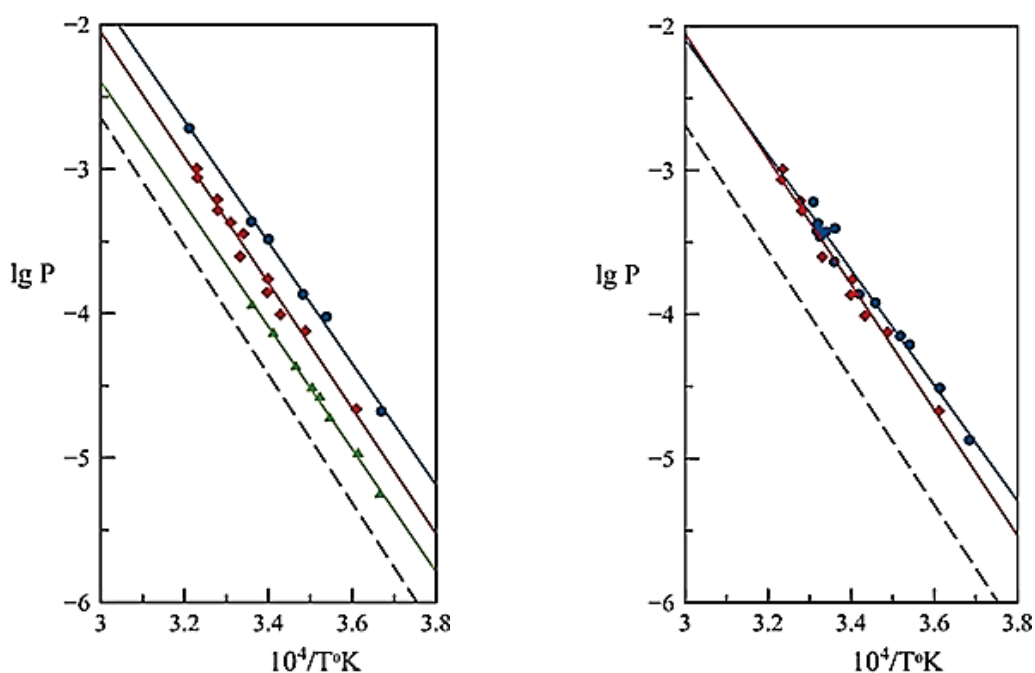


Рис. 11. Температурна залежність тиску пари сплаву W–Re з вмістом вуглецю $4,6 \cdot 10^{-2}$ ат.% для граней (001)_⊥ (зразки № 1 — ліворуч, № 2 — праворуч): Δ — W–2,6 ат.%Re; \circ — W–3,8 ат.%Re; \square — W–0,1 ат.%Re після відпалу при 2900°C впродовж 0,5 ч; - - - — чистий W.

Розділ 5 присвячено розробленому новому методу одночасного визначення констант випаровування і рухливості атомів заміщення без використання радіоізотопів. Знання цих констант є важливим з огляду на необхідність оптимізації ресурсу матеріалів, що за високих робочих температур схильні деградувати через швидке випаровування легуючих елементів, які

забезпечують необхідні емісійні і адсорбційні властивості цих матеріалів. Дано теоретичне підґрунтя для 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, які дозволяють аналітично розраховувати швидкість випаровування даного компонента і швидкість його дифузії в сплаві.

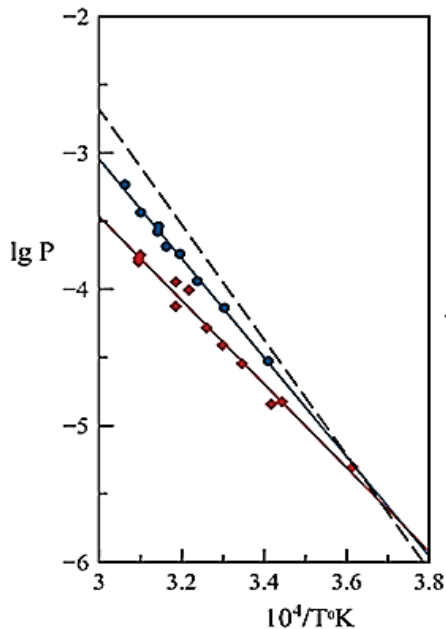


Рис. 12. Температурна залежність тиску пари сплаву W–Re (зразки № 3,4): \circ — W–0,1 ат.%Re ($1,5 \cdot 10^{-1}$ ат.%C), \square — W–0,1 ат.%Re після відпалу при 2900°C впродовж 0,5 ч; - - - — чистий W.

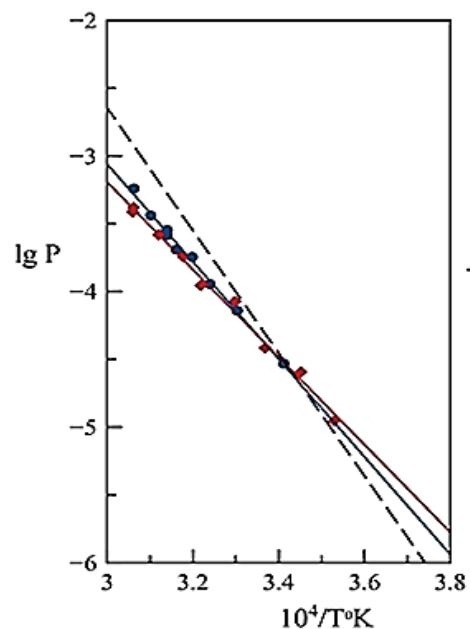
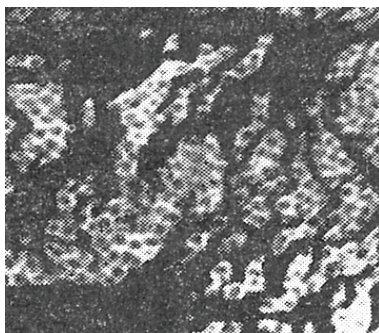
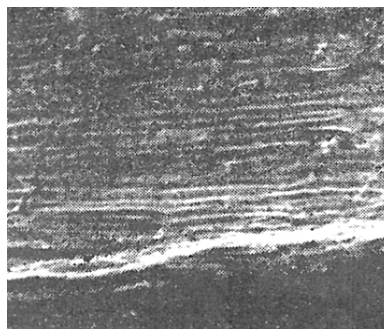


Рис. 13. Температурна залежність тиску пари для еквівалентних граней монокристалів сплаву W–4,2 ат.%Re ($1,5 \cdot 10^{-1}$ ат.%C) (зразки № 4, 5): \circ — $(001)_\perp$; \square — $(100)_\parallel$; - - - — чистий W.



a



б

Рис. 14. Субструктура монокристалу, вирізаного перпендикулярно (*a*) і паралельно (*б*) вісі росту.

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. На рисунку 15 (*a*, *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, спостерігається лише за порівняльно низьких температур відпалу (у випадку сплаву Pt–Fe нижче 1000°C), коли можна знехтувати внеском процесу випаровування шару заліза, нанесеного на платину, у процес дифузії атомів заліза вглиб платинової матриці.

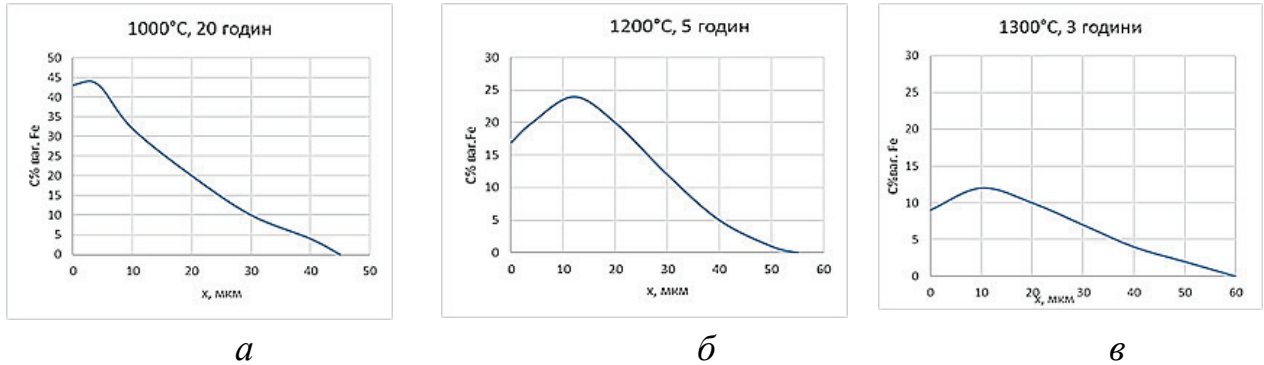


Рис. 15. Розподіли концентрації заліза за глибиною у сплавах Pt–Fe, отримані за різних температур і часів дифузійного відпалу.

Криві кінетики випаровування сплаву Pt–Fe для різних температур наведено на рис. 16. Необхідно відзначити, що швидкість випаровування чистого заліза на декілька порядків більша, ніж матричного матеріалу — платини, тому внеском платини у коефіцієнт випаровування α даного сплаву за досліджуваних температур можна знехтувати.

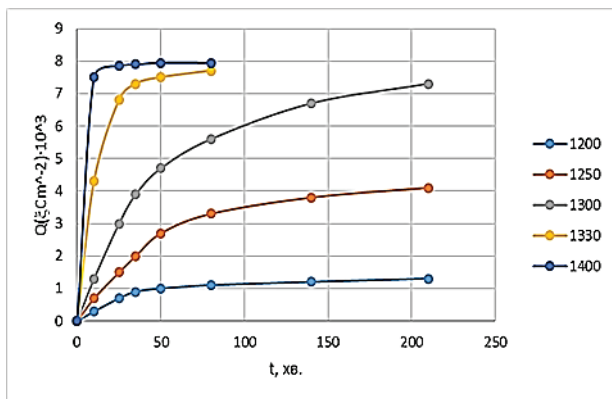


Рис. 16. Криві кінетики випаровування заліза зі сплаву Pt–Fe для різних температур.

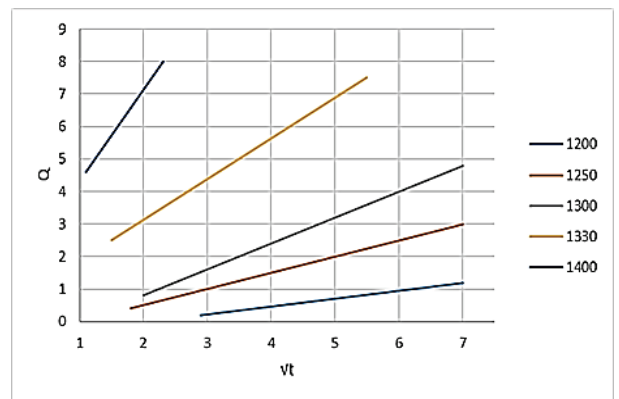


Рис. 17. Залежність кількості речовини Q , що випаровується, від \sqrt{t} .

Подальша обробка експериментальних кривих дозволяє за залежністю кількості речовини Q , що випаровується, від часу t (рис. 17) визначити коефіцієнти дифузії D . Результати обробки наведено в табл. 5.

Залежності $\lg \alpha$ і $\lg D$ від оберненої температури (рис. 20) дають можливість визначити енергії активації цих двох процесів. Енергія активації дифузії заліза в

платині виявилася рівною $Q_D = 92$ ккал/моль; а для теплоти випаровування отримано значення $Q_\alpha = 125$ ккал/моль.

Таблиця 5. Коефіцієнти дифузії D та випаровування α за різних температур.

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \text{см/с}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$
1200	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-9}$
1250	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$
1300	$0,89 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$
1330	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
1400	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-

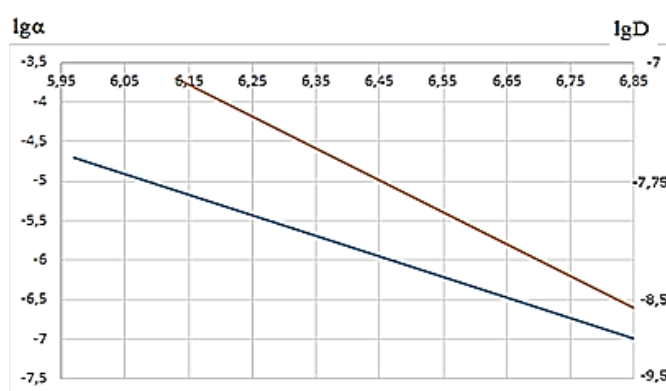


Рис. 20. Залежності $\lg \alpha$ і $\lg D$ від оберненої температури визначають енергії активації дифузії Q_D та теплоту випаровування Q_α .

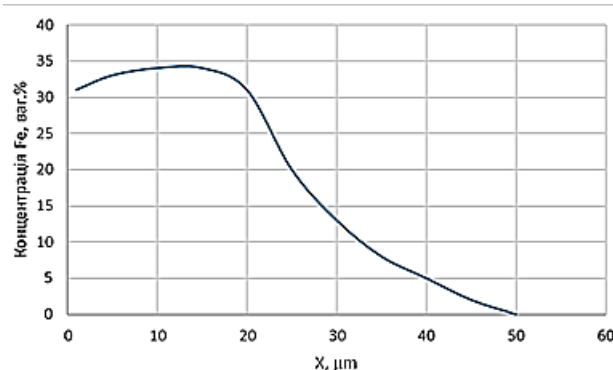


Рис. 21. Концентраційний розподіл заліза за глибиною в сплаві Pt–Fe.

Природно очікувати, що всі енергетичні характеристики термодинамічних властивостей (випаровування, дифузії) сплаву Pt–Fe близького до стехіометричного складу за температур, що відповідають області впорядкованих станів, повинні бути вищими, ніж для неупорядкованої системи. При цьому можна припустити, що навіть за найвищої температури експерименту (1400°C) ще зберігався значний близький порядок. Тому отримані високі значення енергій активації процесів випаровування і дифузії свідчать про великі енергії міжатомної взаємодії в досліджуваному сплаві та про його впорядкований стан в доволі значному приповерхневому шарі досліджуваних зразків, де концентрація заліза близька до стехіометричної (рис. 21).

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} мас.%) 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 Mo. 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 Ir та Os. 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 зневуглецювання 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 Os має на два порядки менші значення швидкості випаровування, ніж Ir. 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 Ir та Os.

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 C, 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.% C спостерігається зміна контролюючого сублімацію механізму у процесі зміни температури в околі температури розчинення карбіду W. За проміжних концентрацій (біля $5 \cdot 10^{-3}$ ваг.% C) 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 ($0.1 - 4.2$ ат.%) і C ($1.5 \cdot 10^{-1} - 4.6 \cdot 10^{-2}$ ат.%) ($1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$ 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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. І. Я. Дехтяр, М. В. Мельников, **В. І. Патока**, М. Я. Шевченко, В. І. Силантьев, Б. П. Вараксін, О. С. Тітков, Спосіб обробки електродів термостійного 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.

ТЕЗИ І МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЙ

1. В.И. Силантьев, Н.А. Шевченко, **В.И. Патока**, Адсорбция водорода и азота на грани (100) Мо и W, Всесоюзная конференция «Поверхность – 89», Черногловка, 4-6 июля, 1989, с. 79.

2. В.И. Силантьев, **В.И. Патока**, Н.А. Шевченко, Влияние отражения электронов на измерение работы выхода электронов методом Андерсона, XXI Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике, Ленинград, 29-31 января, 1991, с. 107.

3. В.И. Силантьев, **В.И. Патока**, Н.А. Шевченко, Влияние примесей внедрения на работу выхода пленок цезия и отражение медленных электронов, 2-я отраслевая конференция «Ядерная энергетика в космосе. Физика термостойких преобразователей энергии», Сухуми, 28 октября – 2 ноября, 1991, с. 45-46.

4. В.И. Силантьев, **В.И. Патока**, Н.А. Шевченко, Эмиссионные и сублимационные свойства грани (110) вольфрама, XXI Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике, Ленинград, 29-31 января, 1991, с. 219.

5. V. Silantiev, **V. Patoka**, N. Shevchenko, Total Current Spectra of the Interstitial Impurities on the Tungsten and Molybdenum Surface, 5th International Conference on

Electron Spectroscopy, Kiev, 25 July-1 August, 1993, p. 308.

6. В.И. Силантьев, **В.И. Патока**, Н.А. Шевченко, Влияние углерода на адсорбцию кислорода на гранях (110) и (100) молибдена, 22-я Конференция по эмиссионной электронике, Москва, 1994, с. 121.
7. М.М. Нищенко, **В.И. Патока**, Н.А. Шевченко, Эмиссионно-адсорбционные свойства граней (110) вольфрама с различной ориентацией относительно оси роста монокристалла, Международная конференция «Эмиссионная электроника. Новые методы и технологии», Ташкент, Узбекистан, 4-6 ноября, 1997, с. 28.
8. **В.И. Патока**, В.И. Силантьев, Н.А. Шевченко, Адсорбция цезия на атомарно-чистых гранях (110) и (100) монокристаллов вольфрама и молибдена, Международная конференция «Эмиссионная электроника. Новые методы и технологии», Ташкент, Узбекистан, 4-6 ноября, 1997, с. 29.
9. М.М. Nishenko, S.P. Lihtorovich, **V.I. Patoka**, N.A. Shevchenko, Phase-formation and mass-transfer in alloys under micro-floating-zone crystallization induced by laser melting of the surface. Abstract. Conf.on Lasers and Electro-Optics/Europe. Hamburg, Germany, 1996; p. 1042.
10. М.М. Нищенко, Н.А. Шевченко, **В.И. Патока**, Развитие работ по эмиссионному преобразованию тепловой и солнечной энергии в электрическую, Конференція Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, Київ, 25 - 27 травня, 2016, с. 78.
11. О.І. Дехтяр, Є.Г. Ленъ, **В.І. Патока**, С.В. Смольнік, М.Я. Шевченко, Емісійно-адсорбційні властивості деформованого монокристалу вольфраму, як катоду термоемісійного перетворювача енергії, I Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики. ФМІЕ – 2019», Київ, 11-13 травня, 2019.
12. М. О. Васильєв, І. М. Макеева, В. М. Колесник, **В. І. Патока**, С. В. Смольнік, Плазмонна спектроскопія поверхні монокристалу W(100), I Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики. ФМІЕ – 2019», Київ, 11-13 травня, 2019.

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 термоемісійних 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, термоемісійний перетворювач енергії, захисна оболонка термоядерного реактора, високоструміві 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 under 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 pre-process 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, vapour pressure and temperature) on the sublimation characteristics was studied. Reliable values of vapour 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 vapour 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 having 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 vapour pressure, thermionic energy converter, protective shell of thermonuclear reactor, high-current vacuum devices, high temperatures.

Автор висловлює щирю подяку 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.

ДЛЯ ПОДАТОК

