

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

УДК 536.42

Фролов Александр Михайлович

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПАРОВ  
СВЕРХТУГОПЛАВКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ**

1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Шейндлин Михаил Александрович

Москва - 2021

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1 Методы анализа состава паров при высоких температурах.....</b>	<b>11</b>
1.1 Традиционные методы высокотемпературной масс-спектрометрии .....	11
1.2 Испарение с помощью лазерного нагрева .....	16
1.3 Нагрев наносекундными импульсами.....	25
1.4 Нагрев миллисекундными импульсами заданной формы .....	31
<b>Глава 2 Описание экспериментального метода.....</b>	<b>37</b>
2.1 Схема экспериментальной установки .....	37
2.2. Лазерный нагрев .....	41
2.3 Температурные измерения .....	42
2.3.1 Основы пирометрии.....	43
2.3.2 Схема пирометра.....	44
2.3.3 Калибровка пирометра .....	46
2.4 Масс-спектрометр .....	48
2.4.1 Характеристики времяпролетного масс-спектрометра .....	48
2.4.2 Калибровка масс-спектрометра .....	49
2.4.1 Обработка масс-спектров .....	51
2.4.2 Расчет относительных давлений компонентов пара.....	52
2.4.3 Расчет энтальпий испарения .....	52
<b>Глава 3 Исследование сублимации графита.....</b>	<b>54</b>
3.1 Литературные данные о сублимации графита .....	54
3.2 Описание эксперимента.....	66
3.3 Результаты эксперимента .....	68
3.3.1 Масс-спектры .....	68
3.3.2 Парциальные давления и энтальпии сублимации .....	69
3.3.3 Относительные давления в паре.....	74
3.4 Выводы к главе 3 .....	77
<b>Глава 4 Исследование испарения карбидов циркония и гафния.....</b>	<b>78</b>
4.1 Литературные данные об испарении карбидов циркония и гафния.....	78

4.2 Описание эксперимента.....	85
4.2.1 Приготовление и анализ образцов $ZrC_x$ и $HfC_x$ .....	85
4.2.2 Термограммы нагрева.....	88
4.3 Экспериментальные результаты.....	90
4.3.1 Масс-спектры паров.....	90
4.3.2 Относительные парциальные давления.....	92
4.3.3 Отношение давлений компонентов в парах карбидов .....	94
4.4 Выводы к главе 4.....	98
<b>Глава 5 Исследование испарения диоксида циркония.....</b>	<b>99</b>
5.1 Литературные данные по испарению диоксида циркония .....	99
5.2 Описание эксперимента.....	100
5.3 Молекулярный состав паров.....	104
5.4 Отношение давлений компонентов пара .....	106
5.5 Выводы к главе 5 .....	108
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>110</b>
<b>Список публикаций по теме диссертации.....</b>	<b>113</b>
<b>Список использованных источников.....</b>	<b>114</b>

## Введение

### Актуальность темы

Карбиды и оксиды переходных металлов IV группы и материалы на основе углерода имеют большое практическое значение для космической и атомной техники. Карбиды переходных металлов в настоящее время считаются наиболее сверхтугоплавким материалами – температуры конгруэнтного плавления карбидов тантала и гафния превышают 4200 К. Перспективы применения этих веществ во многом ограничены недостатком данных об их свойствах и поведении, особенно при температурах в окрестности 4000 К. Что касается углеродных материалов, то различные углеродные композиты используются в качестве материалов теплозащиты некоторых аппаратов, входящих в атмосферу Земли, а пиролитический графит и карбид циркония являются перспективными материалами тепловыделяющих элементов высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов [1,2]. Диоксид циркония находит широкое применение в различных высокотемпературных аппаратах – одним из перспективных направлений его использования являются антиэрозионные покрытия лопаток газовых турбин, изготовленные с помощью плазменного напыления [3]. Говоря о диоксиде циркония в широком смысле, следует отметить, что данные о высокотемпературном поведении системы Zr-O необходимы для построения адекватных моделей развития тяжелых ядерных аварий.

Область применения указанных выше веществ - высоко- и сверхвысокотемпературные технологии, при этом стандартные технические решения для определения свойств материалов при температурах около 3000 К и выше практически отсутствуют. Экспериментальное определение теплофизических характеристик при указанных температурах является актуальным, поскольку прогнозирование поведения материалов с помощью численного моделирования на основе низкотемпературных данных может давать противоречивые результаты [4]. Таким образом, возникает необходимость в разработке новых методов для экспериментального исследования веществ при высоких температурах.

В условиях экстремальных тепловых нагрузок ключевыми свойствами вещества являются интенсивность перехода его конденсированной фазы в газ, а также молекулярный состав его пара, который может иметь довольно сложный характер [5]. Изучение этих характеристик испарения традиционными методами, использующими стационарный нагрев, такими как, например, Кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия, позволило получить надежные данные лишь до температур, не превышающих 3200 К. Продвижение в область более высоких температур с помощью этих методов невозможно из-за ряда ограничений, связанных, прежде всего, с возможным физико-химическим взаимодействием контейнера и исследуемого вещества.

Применение нагрева лазерными импульсами позволило преодолеть ограничения, накладываемые особенностями стационарного нагрева, и продвинуться в область существенно более высоких температур. Более того, этот метод нагрева может быть скомбинирован с масс-спектрометрией для детального анализа состава пара. За более чем полвека существования метода лазерного нагрева [6] с его помощью был выполнен ряд исследований испарения тугоплавких веществ, большая часть которых посвящена испарению углерода и диоксида урана [7]. В то же время данные о молекулярном составе пара большинства других тугоплавких и сверхтугоплавких соединений (карбидов, оксидов и т.д.) в области температур порядка 4000 К на данный момент отсутствуют. Последнее и определяет актуальность задачи настоящего исследования.

### **Цель работы.**

Определение молекулярного состава паров графита, карбидов циркония и гафния, а также диоксида циркония в ранее неисследованном температурном диапазоне – до 4500 К.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Выбор метода исследования и его модификация для анализа молекулярного состава паров в широком температурном диапазоне.
2. Создание экспериментальной установки для исследования испарения сверхтугоплавких веществ методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерным нагревом миллисекундными импульсами. Определение процедуры измерений и обработки результатов.
3. Исследование сублимации базисной и призматических плоскостей пиролитического графита при температурах существенно превышающих 4000 К: измерение температурных зависимостей относительных парциальных давлений компонентов пара и их энтальпий сублимации, а также отношений давлений основных компонентов пара.
4. Исследование особенностей испарения сверхтугоплавких карбидов циркония и гафния в окрестностях их точек плавления: измерение температурных зависимостей относительных парциальных давлений компонентов пара, нахождение их энтальпий испарения; определение отношений давлений компонентов пара.
5. Исследование особенностей испарения тугоплавкого диоксида циркония в зависимости от температуры поверхности: измерения температурных зависимостей относительных парциальных давлений компонентов пара, нахождение их энтальпий испарения, определение стехиометрии пара в окрестности точки плавления.

### **Научная новизна**

1. Проведена оптимизация метода нагрева миллисекундными импульсами на созданной установке на базе технологического лазера постоянного действия и времяпролетного масс-спектрометра, позволяющая изучить молекулярный состав пара при температурах до 4500 К, что значительно превышает ранее достигнутый уровень температур.
2. Впервые исследовано испарение как базисной, так и призматической плоскостей пирографита до температуры 4350 К, проведен анализ поведения

коэффициентов испарения основных компонентов пара углерода при температурах свыше 3500 К.

3. Впервые получены экспериментальные данные о молекулярном составе паров карбидов циркония и гафния при температурах до 4500 К, в том числе впервые исследовано испарение жидких фаз этих карбидов.

4. Впервые проведен полный анализ молекулярного состава пара диоксида циркония при температурах от 2750 до 3300 К, в том числе при испарении жидкой фазы.

### **Научная и практическая значимость полученных результатов**

Полученные в работе экспериментальные результаты о составе пара при сублимации базисной и призматической плоскостей пирографита могут быть использованы для уточнения результатов термодинамических расчетов и моделирования испарения углерода в области вблизи точки его плавления.

Полученные экспериментальные результаты по молекулярному составу пара при испарении карбидов циркония и гафния, необходимы для моделирования поведения этих веществ при экстремально высоких температурах и в условиях воздействия высокоэнергетических потоков. С практической точки зрения результаты работы нужны для прогнозирования поведения конструкционных материалов атомной энергетики, эксплуатируемых при экстремальных тепловых нагрузках, а также при гипотетических тяжелых авариях.

Полученные в работе данные о молекулярном составе пара диоксида циркония при температурах вблизи его точки плавления необходимы для уточнения термодинамических данных о системе U-Zr-Fe-O, являющихся ключевыми для моделирования аварийных ситуаций с расплавлением активной зоны ядерного реактора.

Используемый экспериментальный метод позволяет исследовать молекулярный состав пара тугоплавких веществ в более широком по сравнению с аналогичными

работами диапазоне температур. Предложенный экспериментальный подход может быть использован для исследования испарения тугоплавких систем, для анализа выхода газообразных компонент из конструкционных материалов, а также анализа примесного состава образцов.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Температурные зависимости относительных парциальных давлений и отношений давлений компонентов пара при испарении базисной и призматической плоскостей пиролитического графита, в области температур 3450 - 4350 К; значения энтальпий сублимации компонентов пара пирографита.
2. Молекулярный состав пара и температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов пара карбида циркония  $ZrC_x$  различного стехиометрического состава в области гомогенности ( $0,7 < x < 1$ ) в интервале температур 3450 - 4350 К.
3. Молекулярный состав пара и температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов пара карбида гафния  $HfC_{0,86}$  в интервале температур 3750 - 4500 К.
4. Молекулярный состав пара и температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов пара оксида циркония в интервале температур 2750 - 3300 К.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники», Москва, 19 июля 2021; Международная научно-техническая конференция по авиационным двигателям (ICAM 2020), Москва, 18-21 мая 2021; Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2020), Москва, 22-



26 ноября 2020; XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCST-2019), Санкт-Петербург, 19-23 июня 2019; V Международная конференция Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз 2019, Москва, 12-15 февраля 2019; XVI Российская конференция "Физико-химия и технология неорганических материалов", Москва, 1-4 октября 2019; Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2019), Москва, 12-14 ноября 2019; Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы", Санкт-Петербург, 22-26 мая 2018; XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Москва, 15-19 октября 2018; 11-я Международная Конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Троицк, 29 мая- 1 июня 2018; XVII Всероссийская молодежная научная конференция – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 4-6 декабря 2018; 21st European Conference on Thermophysical Properties, Graz, Austria, 03 - 08 сентября 2017; Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, пос. Эльбрус, Россия, 1-6 марта 2017; Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications IV, Cumberland Lodge, Windsor, UK, 17-20 сентября, 2017; III Всероссийская конференция «Импульсная Сильноточная Вакуумная и Полупроводниковая Электроника», 19-20 октября 2017, Москва; The 11th International Workshop on Subsecond Thermophysics, 21-24 июня, 2016, Краков, Польша; Международная конференция-конкурс молодых физиков, Москва, 2 марта 2016; Конференция «АтомТех-2015.электрофизика» (АТЕР-2015), Москва, 17–19 ноября 2015; 58-я научная конференция МФТИ, Долгопрудный, 23-28 ноября 2015; 57-я научная конференция МФТИ, Долгопрудный, 24-29 ноября 2014

## **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации изложены в следующих печатных работах, из них 7 в рецензируемых журналах [А1-А7] и 3 в журналах, входящих в перечень ВАК и 1 в журнале, индексируемом в базах Scopus/ Web of Science.

## **Личный вклад**

Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его определяющем участии. Разработка методики проведения эксперимента, получение и анализ экспериментальных результатов, приведенных в диссертации, выполнены автором лично. Публикация полученных результатов производилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 122 страницы текста, включая 48 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 88 наименований.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарности научному руководителю д.ф.-м.н. Шейндлину Михаилу Александровичу за постановку задач и постоянное внимание к работе, к.ф.-м.н. Брыкину Михаилу Владимировичу за критическое обсуждение экспериментальных результатов, д.х.н. Горохову Льву Николаевичу за плодотворные консультации, к.ф.-м.н. Беляеву Григорию Евгеньевичу за помощь в освоении экспериментальной техники, сотрудникам лаборатории 1.5 Петухову Сергею Владимировичу, Бгашевой Татьяне Владимировне и Фаляхову Тимерхану Маратовичу за помощь в подготовке и анализе образцов, Васину Андрею Андреевичу за помощь в разработке программ для измерений и обработки эксперимента и консультации по электротехнике.

# Глава 1 Методы анализа состава паров при высоких температурах

## 1.1 Традиционные методы высокотемпературной масс-спектрометрии

Метод высокотемпературной масс-спектрометрии (HTMS - high temperature mass spectrometry) развивается и применяется для измерения термодинамических характеристик конденсированного вещества и компонентов пара уже более 70ти лет, начиная с работ Ионова по исследованию испарения галоидов [8] щелочных металлов и работ Honig и Chupka по исследованию графита [9,10].

В отчете ИЮПАК (IUPAC) [11], посвященном рассмотрению различных аспектов HTMS, выделяются несколько этапов, которые включает в себя исследование с использованием этого метода:

- испарение конденсированной фазы исследуемой системы при известной температуре, в условиях близких к равновесию, в вакууме или при внешнем контролируемом давлении;

- формирование молекулярного пучка, коллимированного таким образом, чтобы величина потока каждой компоненты (молекулы или атома) пара могла быть соотнесена с парциальным давлением этой компоненты;

- ионизация атомов или молекул в пучке в источнике ионов масс-спектрометра;

- определение отношения заряда к массе для каждого полученного молекулярного или атомного иона и измерение интенсивности ионного тока каждой выбранной массы, как функции количества параметров достаточного для описания всех физических условий и процессов, при которых из газовых компонент были получены ионы.

- расчет абсолютных или относительных парциальных давлений в исследуемом паре из интенсивностей ионов соответствующих компонентов или их отношений с

использование инструментальных коэффициентов, измеренных в процессе калибровки.

- расчет с использованием полученных парциальных давлений значений термодинамических функций: энергии Гиббса, энтропии, энтальпий или функций свободной энергии или определение изменения этих величин в зависимости от температуры или состава.

Развитие метода HTMS связано с изучением процессов, происходящих непосредственно при испарении, и инструментальных факторов, определяющих связь потока частиц, влетающих в масс-спектрометр, и его выходного сигнала. С другой стороны, для измерения термодинамических характеристик веществ при как можно более высоких температурах исследователи искали новые способы нагрева конденсированного вещества и перевода его в газовую фазу.

В традиционных методах HTMS, например, в Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии или при испарении со свободной поверхности и т.д., используется стационарный нагрев. Благодаря этому традиционные методы позволяют измерять термодинамические характеристики в хорошо контролируемых условиях с хорошо определенным внешним давлением и температурой.

Метод Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии (КЭМС) развивается уже более полувека [12] и является самым распространенным и наиболее важным методом для получения термодинамических данных в условиях близких к равновесному испарению. С помощью этого метода были получены надежные экспериментальные данные о ряде веществ и их соединений, о термодинамике процессов испарения, химии газовой фазы, включенные в базы данных JANAF [13], IVTANTHERMO [14] и другие. На рисунке 1.1 представлена характерная схема экспериментальной установки с ячейкой Кнудсена.

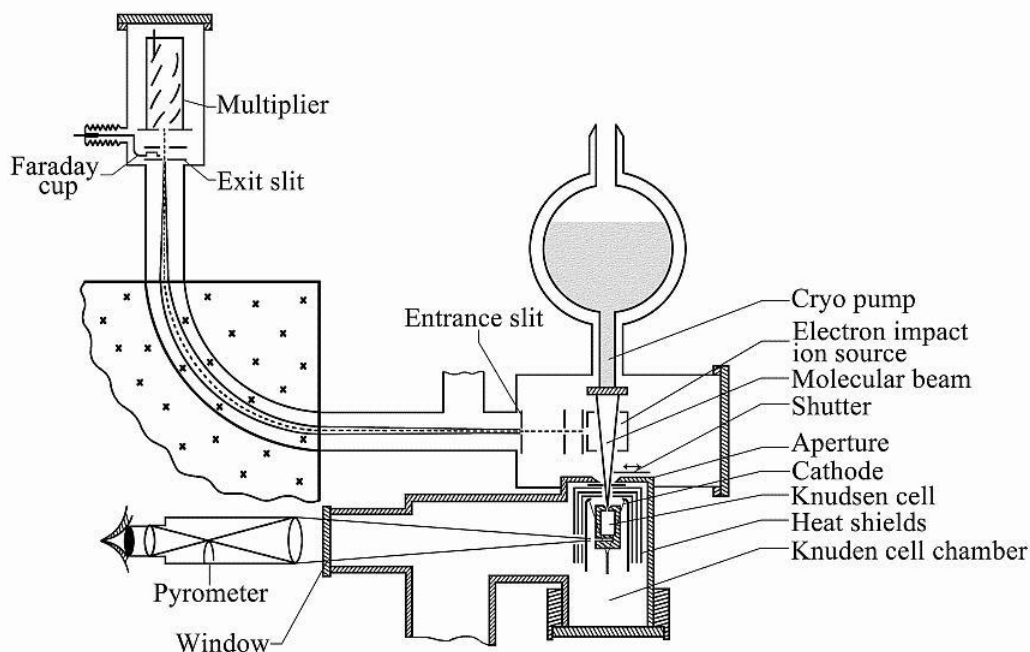


Рисунок 1.1. Экспериментальная установка Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии [15].

Исследуемое вещество находится в тигле, выполненном из тугоплавкого материала (например, тантала, вольфрама или оксида алюминия). Ячейка нагревается тепловым излучением, электронным пучком или с помощью индукционного нагрева. Параметры нагрева подбираются таким образом, чтобы между исследуемым веществом, помещаемым в ячейку, и его парами установилось термодинамическое равновесие. В крышке ячейки сделано маленькое отверстие, чтобы отбирать часть паров для анализа. При этом диаметр отверстия достаточно мал по сравнению с длиной свободного пробега компонентов пара, чтобы не нарушать равновесия в ячейке. Температура, при которой устанавливается равновесие, определяется с помощью термопары или с помощью оптического пирометра, который измеряет интенсивность теплового излучения из отверстия, высверливаемого в ячейке Кнудсена и выполняющего роль модели черного тела. Поток компоненты пара  $j$  из ячейки Кнудсена определяется уравнением Герца-Кнудсена [11]:

$$\frac{dn_j}{dt} = \frac{p_j^{eq}(T) a C}{\sqrt{2\pi R T M_j}}, \quad (1)$$

где  $p_j^{eq}$  - равновесное парциальное давление компоненты  $j$ ,  $M_j$  - ее молекулярная масса,  $a$  - площадь эффузионного отверстия,  $C$  - коэффициент Клаузиунга. Интенсивность линии компоненты  $j$  в масс-спектре, пропорциональная потоку этой компоненты, связаны с ее пропорциональным давлением следующим соотношением [11]:

$$p_j = \frac{I_{jk}^+ T}{S_{jk}}, \quad (2)$$

где  $p_j$  - парциальное давление компоненты  $j$  в исследуемом газе при температуре  $T$ ,  $I_{jk}$  - интенсивность линии соответствующей линии в масс-спектре, соответствующих компоненте  $j$ ,  $S_{jk}$  - параметр, определяющий чувствительность экспериментальной установки и эффективность процесса ионизации.

Геометрия ячейки Кнудсена и условия проведения эксперимента определяются, прежде всего, двумя условиями. Во-первых, это необходимость установления и поддержания термодинамического равновесия между исследуемым веществом и его паром при заданной температуре. Во-вторых, возможность точного определения количественной связи между потоком молекул компоненты пара и ее равновесным парциальным давлением. Эти же условия ограничивают область параметров эксперимента, при которых метод КЭМС дает адекватные результаты. Например, верхний предел давления пара внутри ячейки Кнудсена составляет около 10 Па [15]. Помимо этого возможные химические реакции между исследуемым веществом и материалом ячейки требуют особо тщательного внимания к проведению экспериментов с высокореактивными системами. Совокупность требований к условиям, в которых используется метод КЭМС, определяет верхний температурный предел его применимости, который составляет около 3300 К. Однако, следует заметить, что при такой температуре давление паров некоторых

тугоплавких веществ (например, карбида тантала) настолько низко, что анализ их с помощью метода КЭМС для них едва ли возможен [16].

Ленгмюровское испарение или испарение со свободной поверхности – другая распространенная техника ВТМС. Суть её заключается в нагреве образца (обычно, путем пропускания тока через него) в вакууме, что приводит к испарению вещества непосредственно с поверхности. Кинетика этого процесса была описана Ленгмюром в работе [17] с помощью принципа детального равновесия: при равновесном испарении, скорости уноса и реконденсации вещества на поверхности должны быть равны. Таким образом, скорость испарения твердого или жидкого вещества, находящегося в равновесии с его паром равна потоку частиц, на поверхность, помноженному на вероятность прилипания или конденсации молекулы. Ленгмюр предположил, что скорость испарения остается неизменной, если над поверхностью находится вакуум, а не равновесный пар. Поток с поверхности в этом случае описывается уравнением Герца-Кнудсена (в случае пара, состоящего из молекул или атомов одного вида):

$$\frac{dn_j}{dt} = \frac{\alpha_j p_j(T_s) S}{\sqrt{2\pi R T_s M_j}}, \quad (3)$$

где  $dn_j/dt$  – поток компоненты  $j$ ,  $T_s$  – температура испаряющейся поверхности,  $p_j(T_s)$  – парциальное давление пара компоненты  $j$  при температуре  $T_s$ ,  $k$  – константа Больцмана,  $M_j$  – молекулярный вес компоненты  $j$ ,  $\alpha_j$  – коэффициент испарения компоненты  $j$ ,  $S$  – площадь испаряющегося вещества. Коэффициент испарения учитывает влияние процессов, предшествующих отрыву молекул от поверхности (например, перестроение химических связей) и замедляющих этот процесс [18]. Коэффициент испарения может быть значительно меньше единицы, в случае, когда химическая структура молекул пара сильно отличается от структуры в твердом веществе (например, при испарении мышьяка  $\alpha = 10^{-4}$  [18]). Равновесное парциальное давление компоненты –  $p_j^{eq}$  связано с ее парциальным давлением  $p_j$  в случае Ленгмюровского испарения уравнением:

$$p_j = \alpha_j * p_j^{eq} \quad (4)$$

Основное отличие Ленгмюровского испарения от метода КЭМС заключается в отсутствии тигля, а значит и возможного химического взаимодействия с ним исследуемого вещества. С другой стороны, при испарении с поверхности, в отличие от эффузии из отверстия ячейки Кнудсена малого размера, количество паров вещества, попадающего в масс-спектрометр, гораздо больше, что повышает точность измерений. Однако поскольку в Ленгмюровском эксперименте испарение, как правило, происходит в условиях далеких от равновесия, необходимо учитывать влияние коэффициентов испарения. Проблема заключается в том, что для многих веществ данные о них отсутствуют, а их теоретическая оценка почти невозможна. Еще одним общим недостатком метода Ленгмюровского испарения (как и метода КЭМС) является возможное изменение состава исследуемого вещества при длительном нагреве, что затрудняет интерпретацию термодинамических данных, получаемых с его помощью. В то же время этот метод эффективен для измерения кинетических характеристик испарения – например, скорости уноса вещества с поверхности, - а также для определения конгруэнтно испаряющего состава [19,20].

Применение стационарных методов нагрева в ВТМС, описанных выше, позволяет реализовать хорошо контролируемые условия эксперимента и достаточно надежно измерить теплофизические величины, характеризующие испарение. Общей чертой всех методов, использующих стационарный нагрев, является невозможность их использования при температурах свыше 3300 К.

## **1.2 Испарение с помощью лазерного нагрева**

В ряде практических приложений сверхтугоплавких веществ, например, карбидов или нитридов, допускается возможность их нахождения при температурах, значительно превышающих 3000 К, то есть в области температур, в которой применение стандартных методов высокотемпературной масс-спектрометрии невозможно. Определение теплофизических характеристик при таких температурах возможно путем экстраполяции экспериментальных данных из низкотемпературной



области. Однако такие оценки, выполненные с помощью различных методов, как правило, дают существенно различающиеся результаты. Например, в работе Ohse [4] показано значительное расхождение в значениях общего давления пара и параметров критической точки диоксида урана в области температур 5000-10000 К, предсказанных на основе принципа соответственных состояний или правила прямолинейных диаметров, а также с использованием метода Монте-Карло. По этой причине для оценки адекватности теоретических моделей крайне важно получение экспериментальных данных о составе паров веществ при температурах свыше 3000 К, когда доля более сложных молекул в паре будет возрастать.

Лазерный нагрев – один из наиболее эффективных подходов для исследования поведения вещества в экстремальных условиях. Во-первых, он может быть скомбинирован с масс-спектрометрией для анализа состава паров. Во-вторых, локальность и высокая скорость лазерного нагрева позволяют достичь крайне высоких температур в пятне нагрева (до 7000 К при исследовании испарения [21]), при этом нагревается только небольшой участок поверхности исследуемого образца на достаточно короткое время (до нескольких мс). Из-за этого значительный поток испаряемого с поверхности вещества не успевает сильно нарушить вакуум в измерительной камере, который необходим для проведения масс-спектрометрических измерений.

Использование лазерного излучения для нагрева и изучения испарения началось еще в 60е годы, вскоре после изобретения лазеров. Так, например, Berkowitz и Chupka в работе [6] применили излучение рубинового лазера для испарения графита и других твердых веществ, используя импульсы длительностью около 400 мкс и энергией около 1 Дж. Авторы использовали магнитный секторный масс-спектрометр для определения компонентного состава пара и обнаружили пики, соответствующие молекулам  $C_1$ - $C_{14}$ . Появление в паре сложных молекул  $C_8$ - $C_{14}$ , противоречащее данным термодинамических расчетов [13,14], авторы объясняют тем, что лазерный нагрев, сопровождался совокупностью сложных процессов: образованием плазмы, перегревом поверхности, конденсацией в паровом облаке и

т.д. Температура, достигнутая в эксперименте (около 4000 К) оценивалась, исходя из сравнения отношений  $C_3^+/C_1^+$  в паре с полученными путем экстраполяции данных из области низких температур [22].

Другую значимую работу по лазерному испарению выполнили Zavitsanos и Carlson [23] в 1968 году. В ней исследовалось испарение различных видов графита с помощью импульсного рубинового лазера, обеспечивающего плотности мощности  $10^5$ - $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, при длительности импульса около 0,5 мс. Авторы сделали важное наблюдение, что пар эмитируется в виде струи, всегда направленной перпендикулярно поверхности, независимо от направления падающего лазерного луча. В этой работе анализ компонентов пара производился с помощью времяпролетного масс-спектрометра, что позволило записывать полный масс-спектр паров, эмитируемых поверхностью. Однако в каждом эксперименте записывался только один масс-спектр, а временная развертка интенсивностей получалась путем смещения времени начала записи в каждом отдельном эксперименте. В масс-спектрах паров обнаружены молекулы  $C_1$ - $C_{10}$ , причем  $C_1$ - $C_3$  являлись доминирующими. Предполагая, что при нагреве лазерным импульсом достаточной мощности температура поверхности достигает стационарного значения около 4100 К за время очень короткое по сравнению с длиной лазерного импульса, авторы рассчитывали значения удельной теплоты сублимации и средний молекулярный вес компонентов пара. Полученные значения -  $(44 \pm 9) \cdot 10^3$  Дж/г и  $18 \pm 4$  а.е.м. - сильно отличались от рассчитанных в предположении наличия равновесия ( $25,5 \cdot 10^3$  Дж/г и 32.1 а.е.м.) [13], из чего авторы делают вывод о неравновесном испарении в случае лазерного нагрева графита. Исходя из сравнения измеренных отношений концентраций  $C_2/C_1$  и  $C_2/C_5$  со значениями из JANAF [13], авторы оценивают температуру, достигаемую в эксперименте в 4060-4100 К. Однако, такая оценка может быть некорректной ввиду отсутствия равновесия и низких значений коэффициентов испарения компонентов пара углерода. Более того, из-за наличия в паре молекул углерода  $C_8$ - $C_{10}$ , можно предположить, что, как и в работе [6]

лазерный нагрев помимо испарения сопровождался комплексом явлений над поверхностью.

Целенаправленным исследованием испарения в более простом случае, когда нагрев поверхности лазером сопровождается только эмиссией нейтральных частиц, без образования плазмы вблизи поверхности занимались Olander и Olstad. В 1975 они представили работу [24] по лазерно-индуцированному испарению железа, в которой использовали излучение с умеренной плотностью мощности - до  $5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> - и длительностью импульса около 1 мс. Ионизация компонентов пара осуществлялась в ионизаторе, расположенном на расстоянии 40 см от поверхности испаряемого образца. С помощью квадрупольного масс-спектрометра анализировалась временная зависимость интенсивности линии изотопа железа <sup>56</sup>Fe. Для нахождения абсолютного значения давления использовалась калибровка путем испарения твердого железа, нагреваемого до постоянного значения температуры электронной бомбардировкой. Временная зависимость поверхностной температуры рассчитывалась из уравнения теплопроводности в предположении, что лазерное излучение поглощается только поверхностью, а поток тепла – одномерный, направленный вглубь образца (радиальный поток тепла не учитывался). Форма и параметры экспериментально определенных временных профилей концентрации частиц в ионизаторе сравнивались с рассчитанными на основе равновесной модели испарения. При расчете предполагалось, что атомы, испускаемые поверхностью, двигаются в бесстолкновительном режиме; столкновениями между атомами в паре вблизи поверхности образца, а также взаимодействием лазерного излучения с паром пренебрегают. Экспериментальные данные хорошо описываются принятой авторами моделью, в которой процесс испарения поверхности рассматривается как последовательность интервалов времени, на каждом из которых устанавливается равновесие между паром и конденсированной фазой, определяемое мгновенным значением поверхностной температуры. Однако при максимальных значениях плотности мощности в лазерном импульсе, авторы наблюдали расхождение рассчитанной и экспериментально наблюдаемой концентрации частиц в ионизаторе,

которое они объясняли охлаждением поверхности вследствие растекания расплава на стенки кратера.

Другая работа Olander и Tsai [25] посвящена описанию влияния параметров лазерного нагрева поверхности на режим течения эмитируемого ей пара. В ней впервые представлена подробная оценка условий перехода от свободномолекулярного режима к режиму испарения с преобладанием столкновений (газодинамического течения) при испарении в вакуум. В отличие от предыдущих работ (например, [26]) рассматривается испарение из малого пятна, а не бесконечной поверхности, в условиях изменяющейся температуры поверхности. Такое рассмотрение имеет больший практический смысл, поскольку оно описывает реальные случаи, например, лазерное испарение, срыв плазмы в термоядерном реакторе.

В качестве величины Tsai и Olander, характеризующей переход от свободномолекулярного режима течения пара к газодинамическому, использовали вероятность бесстолкновительного прохождения тестовой частицей парового облака над поверхностью испаряемого образца -  $P_{esc}$ . При этом в расчетах предполагалось, что тестовая частица испускается из центра круглого пятна нагрева радиуса  $R$  вдоль его оси. Значение температуры, при которой вероятность  $P_{esc}$  равна 0,5, авторы принимают за границу перехода между свободномолекулярным и газодинамическим режимами течения. Сначала авторы рассматривали случай, когда температура поверхности постоянная, используя несколько приближений для описания процесса движения частиц пара вблизи поверхности и расчета вероятности  $P_{esc}$ . В самом простом приближении предполагалось, что все молекулы имеют одинаковую скорость, соответствующую средней скорости при данной температуре, а паровое облако изотропно. С помощью этого приближения авторы смогли оценить наименьшее значение  $P_{esc}$  при заданной температуре  $T$ :

$$P_{esc} = \exp(-\sigma n_0 R / \sqrt{2}) \quad (5)$$

где  $\sigma$  - сечение столкновений молекул,  $n_0$  - равновесная концентрация при температуре  $T$ ,  $R$  - радиус пятна нагрева

Во втором приближении учитывалась неизотропность парового облака из-за того, что испаряющиеся частицы летят от поверхности. В этом случае величина  $P_{esc}$  имела наибольшее значение:

$$P_{esc} = \exp(-0,273 \sigma n_0 R / \sqrt{2}) \quad (6)$$

Из этих двух моделей авторы оценили максимальное и минимальное значения температуры, при которой происходит переход между режимами течения пара. Разница между этими значениями температуры составила 50 К.

В качестве случая, когда температура поверхности меняется во времени, авторы рассматривали нагрев диоксида урана треугольным импульсом длительностью 190 мкс (пик импульса - 70 мкс). В расчете авторы пренебрегали радиальными теплотерями и возможной абляцией материала. В этом случае, при оценке по модели изотропного парового облака, нарушение бесстолкновительного режима происходит на 50 К выше, чем в случае стационарного нагрева, поскольку поверхность находится при максимальном значении температуры только очень короткое время. Следовательно, концентрация частиц в паровом облаке не успевает достигнуть максимального значения. Расчет согласно модели неизотропного облака, учитывающей также движение газа от поверхности показал, что нарушение бесстолкновительного режима происходит еще на 200 К выше.

Результаты расчетов, выполненных Olander и Tsai, приводят к важному выводу, что на граничное значение температуры, при которой режим течения пара меняется от свободномолекулярного к газодинамическому, существенно влияют размер пятна нагрева и скорость нагрева поверхности. Эти факторы определяют скорость образования плотного парового облака, мешающего бесстолкновительному пролету частиц, эмитируемых поверхностью. Авторы выводят эмпирическое правило, согласно которому значение вероятности бесстолкновительного вылета частицы

равное 0,5 достигается, когда произведение равновесной концентрации в паре (при данной поверхностной температуре), радиуса пятна нагрева и сечения столкновений приблизительно равно 2,5.

В работе [27] Tsai и Olander дают обзор режимов взаимодействия лазерного излучения с поверхностью вещества, а также проводят экспериментальную верификацию результатов работы [25]. Авторы разделяют лазерные импульсы на две группы по их длительности и плотности мощности в пятне нагрева. При нагреве импульсами умеренной мощности – до  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> - и длительностью до нескольких миллисекунд – унос вещества с поверхности происходит в основном через испарение, кинетика которого описывается уравнением Герца-Кнудсена (формула (3)). При этом испарение поверхности, нагретой до умеренных температур, происходит в свободномолекулярном режиме, частицы имеют Максвелловское распределение по скоростям, а угловое распределение потока описывается функцией  $\cos \theta$  ( $\theta$  – угол между направлением и нормалью к поверхности). При плотностях мощности порядка  $10^5$ - $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> столкновения, возникающие в паровом облаке, начинают существенно влиять на течение газа, которое меняется от свободномолекулярного к газодинамическому режиму. В результате множественных столкновений в Кнуденовском слое (рисунок 1.2) при газодинамическом режиме течения тепловая энергия движения молекул трансформируется в кинетическую энергию движения вдоль нормали к поверхности.

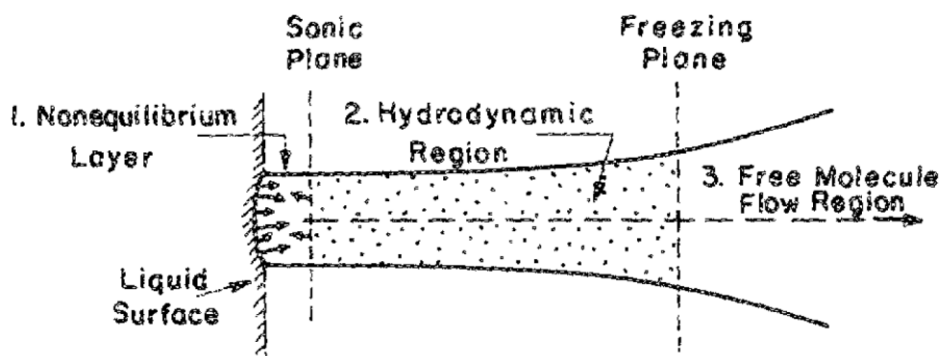


Рисунок 1.2. Структура струи пара при газодинамическом течении.

Распределение по скоростям у поверхности полу-Максвелловское:

$$f \sim \exp\left(-\frac{mv_s^2}{2kT_s}\right), \quad (8)$$

где  $v_s$  - скорость, соответствующая поверхностной температуре  $T_s$ ,  $v_s \geq 0$

За Кнудсеновским слоем распределение меняется до полного Максвелловского:

$$f_{GD} \sim \exp\left(-\frac{m(v_z - v_k)^2}{2kT_k}\right), \quad (9)$$

Где  $v_z$  - компонента скорости молекул направленная вдоль нормали к поверхности ( $-\infty < v_z < +\infty$ ),  $v_k$  - скорость потока,  $T_k$  - температура, характеризующая, ширину распределения по скоростям вдоль нормали к поверхности. Адиабатическое расширение за Кнудсеновским слоем сужает распределение, но не сильно влияет на среднюю скорость потока. Скорость потока на 26-64 % больше, чем средняя скорость у поверхности и превосходит локальную скорость звука. Угловое распределение в потоке имеет более резкую направленность, чем при свободномолекулярном испарении и описывается функцией  $\cos^n \theta$  ( $\theta$  – угол между направлением потока и нормалью к поверхности,  $n \geq 2$ ). Концентрация в паре падает приблизительно обратно пропорционально расстоянию. В плоскости замерзания концентрация молекул становится настолько низкой, что дальнейшее расширение идет в бесстолкновительном режиме.

Во второй части работы [27] авторы представляют результаты исследования испарения диоксида урана на экспериментальной установке, приведенной на рисунке 1.3. В ней в отличие от многих предшествующих работ по лазерному испарению реализованы прямые измерения температуры оптическим пирометром. Для анализа изменения интенсивности молекулы  $\text{UO}_2^+$  использовался квадрупольный масс-спектрометр. При этом регистрировались молекулы, летящие вдоль оси парового облака, то есть в области наибольшей его плотности.

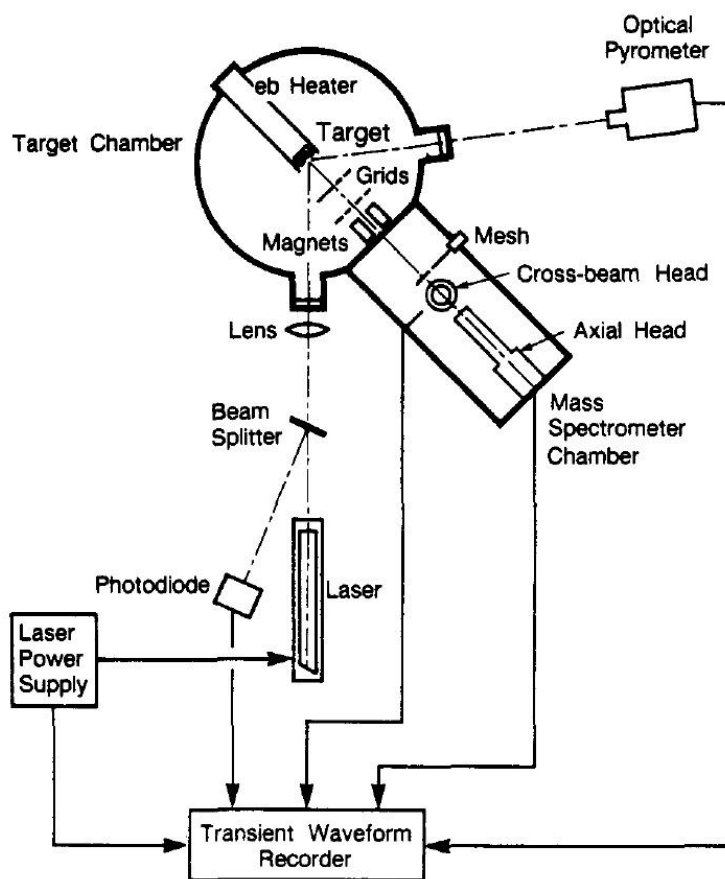


Рисунок 1.3. Экспериментальная установка из работы [27].

Авторы анализировали временные профили выходного сигнала масс-спектрометра - профили прилета - для различных компонентов пара. В случае, когда максимальная температура поверхности не достигала 2400 К, в профиле прилета молекулы  $\text{UO}_2$  наблюдался только один пик, который хорошо описывается на основе модели Ленгмюровского испарения. Однако, когда в импульсе достигались большие температуры поверхности, во временном профиле выходного сигнала масс-спектрометра наблюдалось уже два пика - «быстрый» и «медленный». «Быстрый» по мнению авторов, скорее всего, возникает из-за газодинамического ускорения потока. «Медленный» пик возникал позднее, чем ожидалось, исходя из модели свободномолекулярного испарения. Помимо изменений в временной зависимости выходного сигнала масс спектрометра авторы наблюдали насыщение сигнала  $\text{UO}_2^+$ : увеличение поверхностной температуры выше 2400 К не давало прироста измеряемой интенсивности соответствующей линии. Наблюдаемый эффект



насыщения нельзя объяснить прекращением роста скорости испарения с температурой, поскольку результаты нейтронно-активационного анализа показали, что количество испаренного вещества соответствует рассчитанному по уравнению Герца-Кнудсена (формула (3)). Авторы предположили, что падение сигнала соответствующему  $UO_2$  объясняется образованием кластеров молекул (димеров и т.д.), подобно тем, что наблюдались в работе [28] при испарении  $MgO$ . Соответственно, появление «медленного» пика, возможно, объясняется распадом этих кластеров. Однако из-за ограничений аналитической аппаратуры авторы не смогли определить наличие молекул  $(UO_2)_2$  в паре.

### **1.3 Нагрев наносекундными импульсами**

Hastie, Bonell и Schenck во второй половине 80х годов начали применять наносекундные импульсы для исследования испарения поликристаллического графита [29,30]. Авторы использовали Nd:YAG лазер, генерирующего излучение на длине волны 532 нм с длительностью импульса 7-20 нс и плотностью мощности в пятне нагрева до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Согласно данным из теоретической работы [31] при плотностях мощности свыше  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> происходит переход от испарения, определяемого тепловыми процессами в материале, к абляции с образованием лазерной плазмы. Однако в работе [29] утверждается, что в эксперименте не наблюдают признаков выброса вещества в результате абляции, то есть происходит именно испарение вещества. Авторы описывают процесс испарения следующим образом: энергия лазерного излучения переходит в термическое возбуждение на поверхности и проникает на глубину порядка нескольких десятков атомных радиусов. В результате происходит быстрое испарение, приводящее к образованию газодинамически стабилизированного парового облака при пиковом значении температуры. Дальнейшее расширение облака происходит аналогично случаю газодинамического течения (Рисунок 1.2).

Поскольку за время порядка наносекунды прямые измерения температуры реализовать невозможно, авторы использовали ряд косвенных методов ее

определения: сравнение измеренных относительных давлений с равновесными значениями из баз данных [13,14,32] и анализ временных профилей выходного сигнала масс-спектрометра, соответствующих различным компонентам пара. В первом случае, за температуру поверхности бралось такое ее значение, при котором измеренные в эксперименте относительные давления  $p(C_n)/p(C_3)$  совпадают с значениями, полученными в термодинамических расчетах [13,14,32]. Однако, авторы оценивают температуру, рассматривая только отношения  $C_4/C_3$  и  $C_3/C_5$  и данные из JANAF[13]. При этом температуры, оцененные в [29] по другим отношениям -  $C_1/C_3$  и  $C_2/C_3$  или с использованием равновесных значений из других работ [14,32] могут отличаться на 1000 К. Более того, такая оценка температуры предполагает равновесный режим испарения, что как показано в работе [23] неверно при лазерно-индуцированном испарении в вакуум. Оценка температуры по профилям прилета, путем аппроксимации их Максвелловским распределением также не может быть адекватной. Профили прилета, приведенные в работе [29] демонстрируют, что при испарении и распространении газового облака в выбранном режиме нагрева происходит очень сложный процесс, точное описание которого затруднительно. Более того, ввиду возможного поглощения лазерного излучения ионами в паровом облаке, его температура скорее всего не соответствует температуре поверхности. Таким образом, ошибка измерения температуры в работе может быть существенно выше 200 К, заявленных авторами [29].

Для анализа компонентного состава пара в работах Hastie и соавторов [29,30] применялся квадрупольный масс-спектрометр, поэтому в единичном эксперименте измерялась интенсивность линии только одной компоненты пара, усредненная на временном промежутке в 5 мкс. Поскольку в работах [29,30] камера ионизатора находится на большом удалении от поверхности образца интенсивности линий детектируемых компонентов очень малы, ниже уровня интенсивностей линий остаточных газов в камере масс-спектрометра. Поэтому полученные значения дополнительно усреднялись по 100-1000 экспериментам и таким образом получались интенсивности линий всех компонентов, представленных в паре. В

качестве результатов измерения состава пара в [29,30] приводятся только отношения интенсивностей компонентов без коррекции на сечения ионизации и т.д. Сравнивая относительные интенсивности  $I(C_n)/I(C_3)$  с данными из JANAF [13], и наблюдая совпадение для молекул  $C_2-C_5$  (но не  $C_1$ ) авторы заключают, что молекулы  $C_2-C_5$  в паре находятся в локальном термодинамическом равновесии и коэффициенты испарения для них близки к единице, однако ничем другим равновесное испарение не подтверждается. С другой стороны, также наблюдается несовпадение значений относительных интенсивностей, измеренных в [29] с результатами других экспериментальных групп [6,23] и данными термодинамических расчетов [14,32].

В работе [33] Nastie и соавторы представили дальнейшее развитие методики, изложенной в работе [29]. Схема экспериментальной установки из работы [33] представлена на Рисунке 1.4.

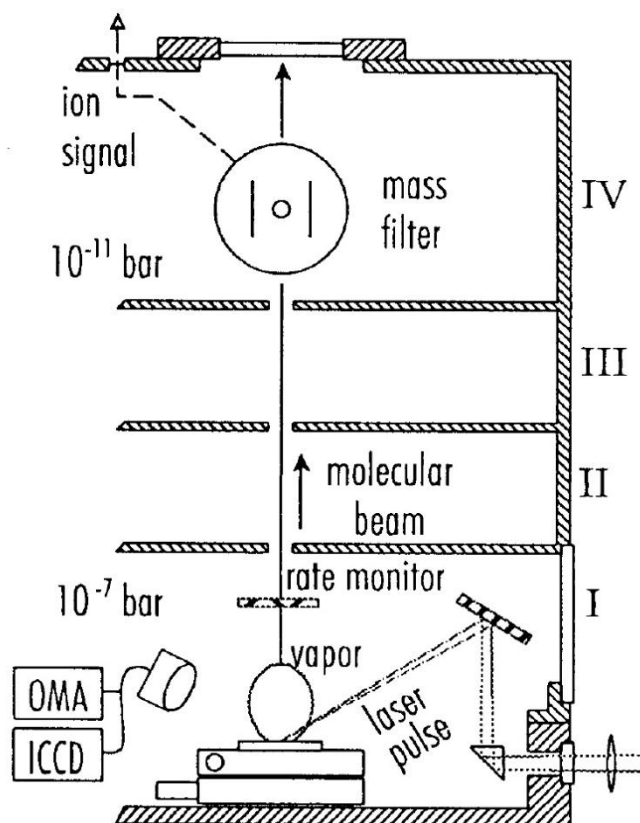


Рисунок 1.4. Схема экспериментальной установки из работы [33].

В этой работе авторы использовали лазерное излучение с большей длиной волны - 1064 нм, чтобы уменьшить влияние нетермических взаимодействий вблизи поверхности образца. Также авторы попытались применить прямой способ измерения температуры. Для этого они использовали оптический мультисканальный анализатор (ОМА), который детектировал тепловое излучение нагреваемой поверхности. Сигнал в диапазоне длин волн от 185 до 1100 нм снимался последовательно с временным разрешением около 5 нс, то есть за время лазерного импульса (10 – 20 нс) выполнялось всего несколько измерений. Путем аппроксимации измеренной интенсивности теплового излучения  $I(\lambda)$  ( $\lambda$  – длина волны) функцией Планка находилось эффективное значение температуры в пятне нагрева, близкое к максимальной температуре в пятне нагрева. Ошибка определения температуры таким методом, как полагают авторы, составляет порядка 1 %. Такая величина погрешности не представляется достаточно обоснованной по нескольким причинам:

- отсутствуют сведения о калибровке оптического многоканального анализатора, определении его аппаратной функции, а также о проверке линейности в области высоких температур

- скорее всего, распределение температуры в пятне нагрева сильно неоднородно для ряда исследуемых материалов. Авторы указывают, что термическое возбуждение проникает на глубину нескольких атомных радиусов, при этом размер зерна исследуемого поликристаллического графита существенно выше.

- измеренные значения температуры есть величины, усредненные за промежутки длительностью (5 нс), что заметно больше характерного времени изменения температуры при наносекундном нагреве.

- поскольку в паровом облаке присутствуют ионы, оно может быть частично непрозрачным в рассматриваемом диапазоне длин волн, влияя на определяемую таким образом температуру.

- в работе [33] не указываются, из какой области на поверхности образца снимаются спектры теплового излучения.

- авторы полагают излучательную способность не зависящей от длины волны и температуры, что неверно для большинства веществ [34].

С учетом всего вышесказанного приведенная авторам оценка погрешность измерения температуры при уровнях температуры порядка 4000 К выглядит сильно заниженной.

Для определения углового распределения потока паров они использовали пространственно-разрешенные оптические интерференционные измерения толщины осажденных из пара пленочек. Распределение потока паров, согласно результатам [33], описывается функцией  $\cos^5 \theta$  (где  $\theta$  - угол между направлением и нормалью к поверхности). Из отношений давлений компонентов пара находилась эффективная средняя масса частиц пара и рассчитывалось его полное давление.

Более комплексным анализом явлений, сопровождающих нагрев наносекундными импульсами, занималась группа Joseph и соавторов [21,35–37]. В работах [35,36] авторы использовали установку, в которой для испарения вещества (графита или диоксида урана) использовалось излучение Nd:YAG-лазера на длине волны 532 нм с плотностью мощности порядка  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> и длительностью импульсов порядка 10 нс. Образец мог поворачиваться для изменения угла между его поверхностью и осью масс-спектрометра, а также угла между поверхностью и лазерным лучом. В случае, когда лазерный луч падал на поверхность под малым углом, сильно уменьшалось взаимодействие между ним и паровым облаком, поэтому авторы выбрали такую конфигурацию, как наиболее подходящую для испарения преимущественно нейтральных частиц. Для анализа использовался квадрупольный масс-спектрометр, расположенный на расстоянии 56 см от поверхности образца. Между образцом и масс-спектрометром дополнительно расположены пластины, на которые подавалось напряжение для отклонения ионов, летящих от поверхности образца. В каждом отдельном выстреле фиксировался

сигнал, соответствующий ионам одной массы, который затем усреднялся по 100-1000 выстрелам. Процессы, происходящие в паре над поверхностью авторы анализировали на основании профилей прилета ионов и нейтральных частиц, которые аппроксимировались распределением Максвелла-Больцмана. Температура, найденная из распределений по скоростям для нейтральных молекул, по мнению авторов, и есть температура испаряющейся поверхности. При этом для ионов в паровом облаке значения температуры значительно выше, что авторы объясняют поглощением лазерного излучения в паровом облаке. Температура поверхности также определялась на основании сравнения отношения интенсивностей ионов, измеренных в эксперименте с данными для равновесия (JANAF), при этом как и в работах Hastie, необоснованно предполагается, что режим испарения равновесный. Ошибка определения температуры при этом, по оценкам авторов, составляла около 300 К.

Из результатов, представленных в работах группы Joseph и соавторов [35,36], можно сделать вывод о том, что нагрев наносекундными импульсами с большой плотностью мощности, сопровождается целым комплексом сложных для анализа явлений: образование газовой струи, пробой и образование плазмы вблизи поверхности, поглощение ей лазерного излучения и т.д. Эти явления значительно влияют на молекулярный состав парового облака и значения средней скорости частиц в нем. Так, например, нагрев парового облака за счет лазерного излучения ионами может нарушать Максвелловское распределение частиц по скоростям в паре, приводя к несоответствию определяемой по времени прилета скорости поверхностной температуры [38]. Таким образом, в работах с использованием наносекундного нагрева измеряемые величины характеризуют скорее процессы над поверхностью. Анализировать непосредственно испарение поверхности при этом едва ли возможно.

Следовательно, для точного анализа состава паров при лазерном испарении более подходят лазерный нагрев импульсами большей длительности (порядка 1 мс) с умеренной плотностью мощности в лазерном пучке (до  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>). Во-первых,

потому что за счет большей длительности нагрева становится можно реализовать прямые измерения температуры поверхности с адекватной точностью, используя оптическую пирометрию [27]. С другой стороны, при таких условиях нагрева можно реализовать режим испарения близкий к свободномолекулярному и, таким образом, исключить влияние процессов над поверхностью на измеряемый состав пара.

#### **1.4 Нагрев миллисекундными импульсами заданной формы**

Группа Pflieger, Sheindlin и Colle в 2005 году в работе [7] предложила новый экспериментальный подход к изучению лазерно-индуцированного испарения, целью которого является устранение основных недостатков работ других авторов для повышения надежности получаемых термодинамических данных в области температур свыше 3000 К. Суть метода заключается в сочетании относительно медленного (порядка 10 мс) лазерного нагрева в комбинации с быстрой диагностикой с помощью времяпролетной масс-спектрометрии и яркостной пирометрии. Данный подход позволяет, с одной стороны, реализовать прямые измерения температуры поверхности и с высокой точностью проследить ход ее изменения в течение лазерного нагрева. С другой стороны, за время импульса порядка 10 мс удастся получить несколько сотен масс-спектров и таким образом проследить эволюцию всего компонентного состава пара в каждом отдельном выстреле. Наконец, поскольку измерения температуры и масс-спектров в работе [7] производились одновременно, то в каждом отдельном эксперименте авторам удалось получить температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов паров графита.

На рисунке 1.5 представлена экспериментальная установка, использованная в работе [7]. Для нагрева образцов использовалось излучение Nd:YAG-лазера постоянного действия лазера на длине волны 1064 нм, фокусируемое в пятно нагрева диаметром 2 мм. При этом величина плотности мощности в пучке была меньше  $2 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, то есть исключается возможность возникновения плазмы вблизи испаряемой поверхности.

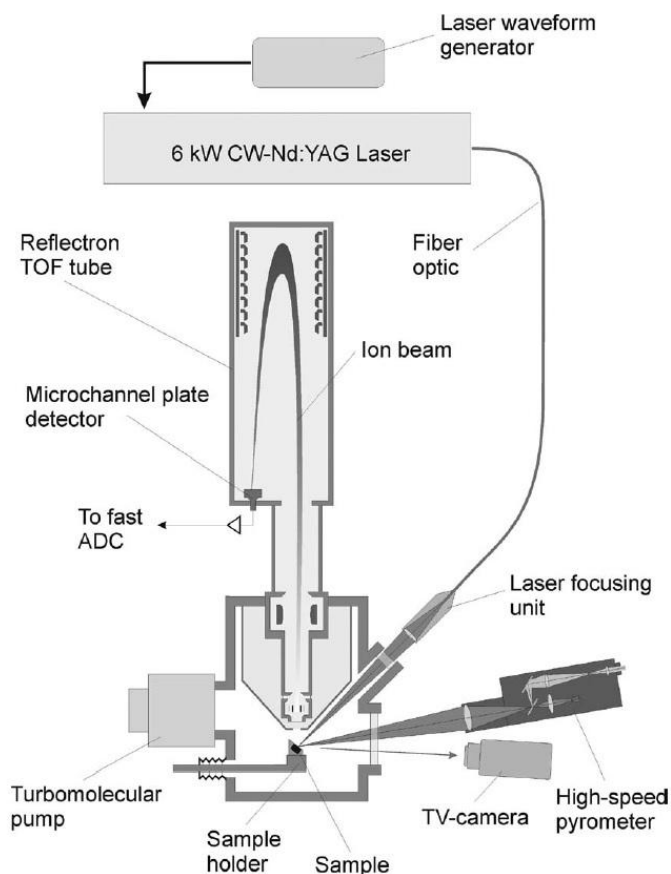


Рисунок 1.5. Экспериментальная установка из работы [7].

Результаты измерения относительных парциальных давлений над базисной плоскостью пирографита показали их хорошую воспроизводимость во втором и последующих выстрелах, а также Аррениусовскую зависимость от температуры. Однако, при некотором значении температуры авторы наблюдали насыщение сигналов парциальных давлений (Рисунок 1.6). Это явление, по мнению авторов, связано с тем, что над поверхностью образуется паровое облако, выполняющее роль экрана для частиц. Причем, чем меньше угол между поверхностью образца и осью масс-спектрометра (направление на котором происходит забор частиц для анализа состава пара), тем при большей температуре наблюдается этот эффект и тем резче отклонение температурной зависимости давления от линейной.

При низких температурах длина свободного пробега молекулы составляет около 5 мм в работе [7] и 0,2 мм в [39], то есть молекулы покидают поверхность, практически не претерпевая столкновений. При увеличении температуры до



значений, при которых длина свободного пробега падает до значения 0,05 мм сохраняется линейная зависимость парциальных давлений от температуры (в аррениусовских координатах). Таким образом, подбором экспериментальных параметров авторам удалось добиться сохранения одного режима испарения в широком температурном диапазоне: от 3250 до 3850 К для диоксида урана в [7] и от 3600 до 4100 К для графита в [39]. Авторы объясняют этот факт тем, что ось масс-спектрометра достаточно сильно наклонена по отношению к поверхности (не более 30°) и частицы пролетают от поверхности до ионизатора вне основного потока паров, сосредоточенного вблизи нормали и поэтому не претерпевают столкновений.

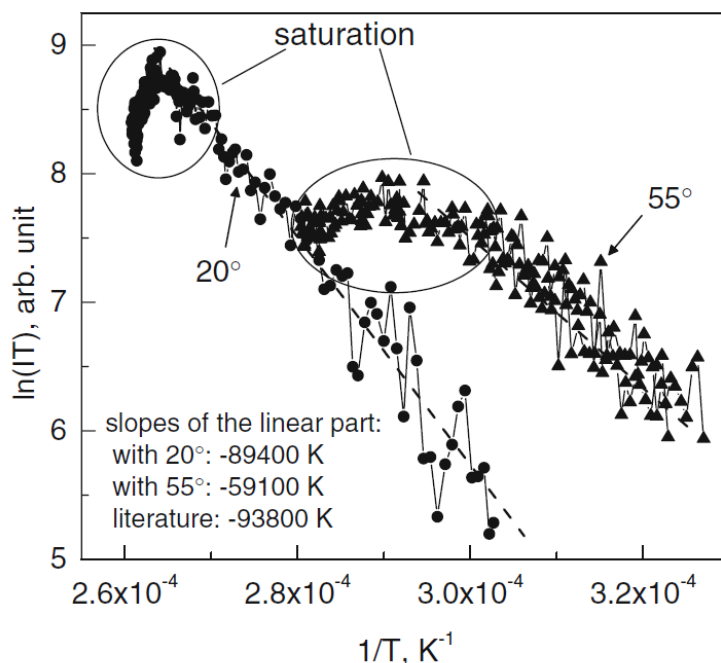


Рисунок 1.6. Эффект насыщения на графиках парциального давления из [7].

В [7] авторами были рассчитаны значения относительных давлений компонентов пара (давление  $C_1$  бралось за референсное), при этом полученное значение отношения  $p(C_3)/p(C_1)$  более чем в пять раз отличалось от значения предсказанного из результатов термодинамических расчетов, согласно данным из ИВТАНТЕРМО[14]. Авторы объясняют это тем, что при столь высоких температурах величинах потока паров не могут быть реализованы равновесные условия испарения, как в ячейке Кнудсена. Предполагая, что в данных

экспериментальных условиях реализуется квази-Ленгмюровский режим испарения, авторы вводят поправку на отклонение коэффициентов испарения (из работы [22]) от единицы. Полученные таким образом отношения показывают очень хорошее соответствие литературным данным [14,32] по отношениям парциальных давлений компонентов пара над графитом, что подтверждает предположение о режиме испарения.

В работе [39] авторы используют ту же экспериментальную схему, что и в работе [7], но изменяют параметры лазерного нагрева: вместо прямоугольного импульса, использованного в [7], применяется импульс оптимизированной формы (рисунок 1.7). Поскольку при использовании этого импульса поверхность находится при высоких температурах существенно меньшее время, количество производимого пара минимизируется. Это ведет к тому, эффект насыщения парциального давления наблюдается уже при температуре 4100 К, то есть на 300 К выше, чем в работе [7].

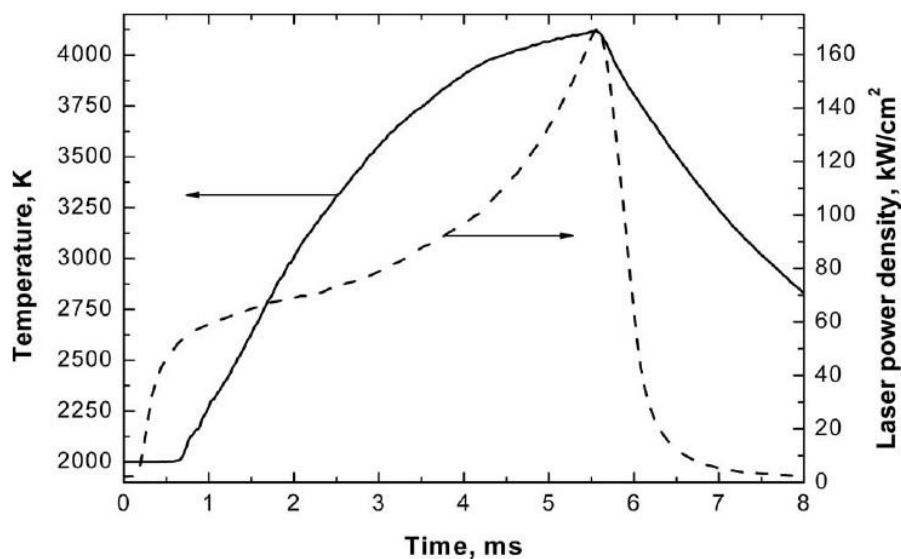


Рисунок 1.7. Временной профиль лазерного импульса и соответствующая ему термограмма из работы [7].

Как в работе [7], так и в [39] энтальпии сублимации отдельных компонентов пара определялись в широком диапазоне давлений (несколько порядков по величине), что обеспечивает хорошую достоверность получаемых величин.

Несмотря на то, что значения энтальпий сублимации определялись в условиях эксперимента, когда характер движения частиц пара меняется от свободномолекулярного до почти газодинамического, они хорошо согласуются с литературными данными [14,32], что говорит о хорошей корреляции между значением поверхностной температуры и интенсивностями линии компонентов пара в масс-спектре.

Исходя из приведенного анализа работ [7,39] можно сделать вывод о том, что использование нагрева импульсами миллисекундной длительности по ряду причин является наиболее подходящим для определения термодинамических характеристик испарения в области температур свыше 3000 К. Длительный нагрев с умеренными значениями плотности мощности в пятне (до  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) приводит к возможности установления локального термического равновесия в приповерхностном слое, обеспечивая полу-Максвелловское распределение вылетающих частиц по скоростям. При этом не происходит образования термических ионов вблизи поверхности, оказывающих существенное влияние на ионные токи, измеряемые масс-спектрометром.

С точки зрения проводимых измерений использование медленного нагрева импульсами миллисекундной длительности в сочетании с быстрыми методами диагностики также даёт ряд преимуществ. Так применение яркостной пирометрии позволяет реализовать прямые измерения температуры и тем самым обеспечить точность ее измерения близкую к точности в экспериментах со стационарным нагревом. Времяпролетная масс-спектрометрия позволяет, с одной стороны, измерить полный компонентный состав пара, с другой – проследить изменение в каждом отдельном цикле нагрева, а также определить температурные зависимости парциальных давлений. К проблемам метода можно отнести то, что в общем случае при его использовании реализуется квази-Ленгмюровское испарение, что требует знания коэффициентов испарения для расчета равновесных давлений компонентов пара из измеренных в эксперименте значений. С другой стороны, такой

свободномолекулярный режим течения позволяет непосредственно анализировать испарение поверхности, не рассматривая процессы, происходящие над ней.

С точки зрения анализа состава паров сверхтугоплавких карбидов, интерес представляют исследования в области температур, превышающих их точки плавления, то есть значительно выше 4000 К. В то же время, температура, которой удалось достичь с использованием данного метода составляет 4100 К[39]. Таким образом, необходимо дальнейшее развитие экспериментальной методики нагрева импульсами миллисекундной длительности для испарения материалов в выбранном режиме при более высоких температурах и исследования их в этих условиях.

## **Глава 2 Описание экспериментального метода**

Как показано в части 2 наиболее подходящим для исследования молекулярного состава при высоких температурах свыше 3000 К является лазерный нагрев импульсами миллисекундной длительности в комбинации с времяпролетной масс-спектрометрией, поскольку только с его помощью можно обеспечить контролируемые условия испарения и адекватное измерение основных его параметров - температуры поверхности и состава пара. Однако, результаты, полученные ранее с помощью такого подхода ограничены температурой 4100 К, поскольку при более высоких температурах нарушался квази-Ленгмюровский режим испарения из-за экранирования паровым облаком частиц, летящих из поверхности.

Одной из задач настоящего исследования является реализация определенных условий испарения (квази-Ленгмюровский режим) сверхтугоплавких веществ в более широком температурном диапазоне, чем это было сделано ранее в работах [5,7,39], и получение новых термодинамических данных в этих условиях. Для этого был модифицирован ряд параметров экспериментальной методики с использованием миллисекундных лазерных импульсов, предложенной в [7].

### **2.1 Схема экспериментальной установки**

Схема экспериментальной установки, сконструированной для решения задачи исследования испарения, представлена на рисунке 2.1. Основные ее составные части:

- мощный лазер с программируемой формой импульса
- времяпролетный масс-спектрометр
- яркостный пирометр

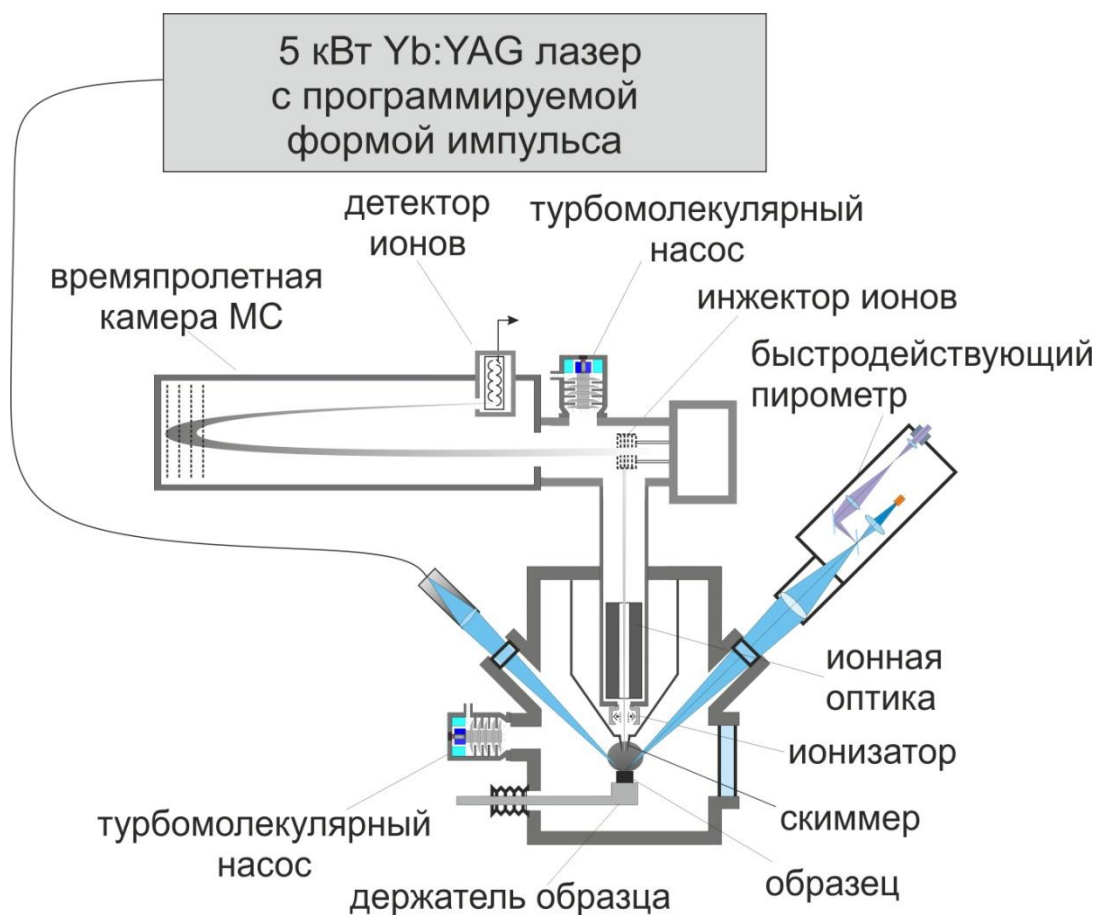


Рисунок 2.1. Общая схема экспериментальной установки.

Нагрев образца производится в нижней камере, конструкция которой разрабатывалась таким образом, чтобы добиться наиболее оптимальных параметров эксперимента по лазерному испарению. Схема нижней камеры представлена на рисунке 2.2. Геометрия окон камеры (2 - 4 на Рисунке 2.2) выбрана таким образом, чтобы падение лазерного луча на поверхность происходило под углом максимально близким к прямому. С другой стороны, обеспечена возможность наведения оси пирометра так, чтобы угол между ней и нормалью к поверхности составлял менее  $20^\circ$ . Фронтальное и боковое окна (4 и 5 на Рисунке 2.2) используются для загрузки образца в камеру. Образец крепится в поворотном держателе и располагается в центре камеры (Рисунок 2.3), чтобы обеспечить возможность изменения угла между поверхностью образца и осью масс-спектрометра.

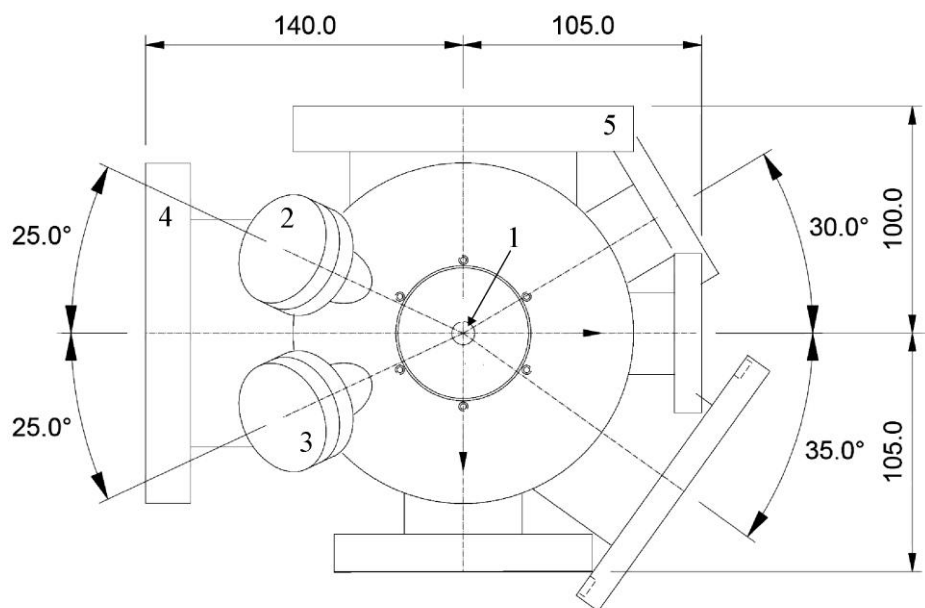


Рисунок 2.2. Схема нижней камеры (вид сверху): 1 - место расположения образца, 2 - окно для ввода лазерного излучения, 3 - окно для пирометрических измерений, 4 - фронтальное окно, 5 - боковое окно.

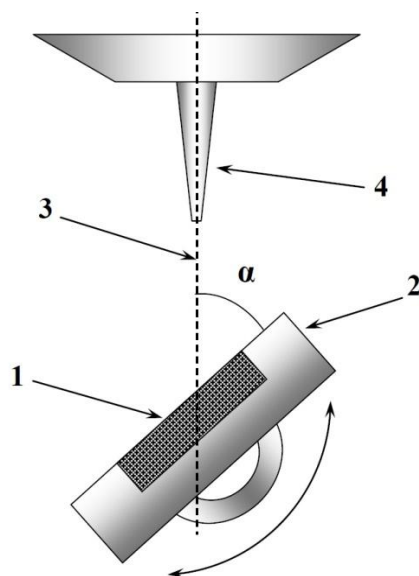


Рисунок 2.3 Схема крепления образца: 1 - исследуемый образец, 2 -держатель, 3 - ось масс-спектрометра, 4 - скиммер.

Часть потока пара, эмитируемого поверхностью, попадает в верхнюю камеру через скиммер (4 на Рисунке 2.3) – конус с отверстием диаметром 1 мм в вершине. Скиммер обеспечивает дифференциальную откачку, поскольку давление в нижней

камере может кратковременно подниматься до  $10^{-4}$  Торр, при этом в верхней камере давление в течение эксперимента остается достаточно низким - менее  $10^{-6}$  Торр - для обеспечения работы масс-спектрометра. В верхней камере масс-спектрометра происходит ионизация нейтральных частиц пара электронным ударом. Полученные ионы фокусируются в области инжектора ионов, откуда происходит их выталкивание во времяпролетную зону масс-спектрометра. Во времяпролетной зоне происходит разделение ионов по отношению  $Z/M$  ( $M$  - масса иона,  $Z$  - его заряд) и их детектирование. Выходной сигнал масс-спектрометра усиливается и оцифровывается с помощью быстродействующего АЦП (12 бит, частота оцифровки 3 ГГц) с соответствующей буферной памятью. Ее объем составляет 4 Гбайт и может быть разбит на несколько тысяч отдельных сегментов используемых для записи отдельных масс-спектров. Объем каждого сегмента и их количество достаточно, чтобы в течение времени лазерного импульса – около 20 мс – осуществлять непрерывную запись масс-спектров с максимально возможной скоростью.

Временная диаграмма эксперимента представлена на рисунке 2.4. По сигналу триггера запускается генерация лазерного импульса, запись масс-спектров и выходного сигнала пирометра. Таким образом, в ходе одного эксперимента происходила одновременная запись сигнала температуры и регистрация полных масс-спектров с интервалом 20 мкс.



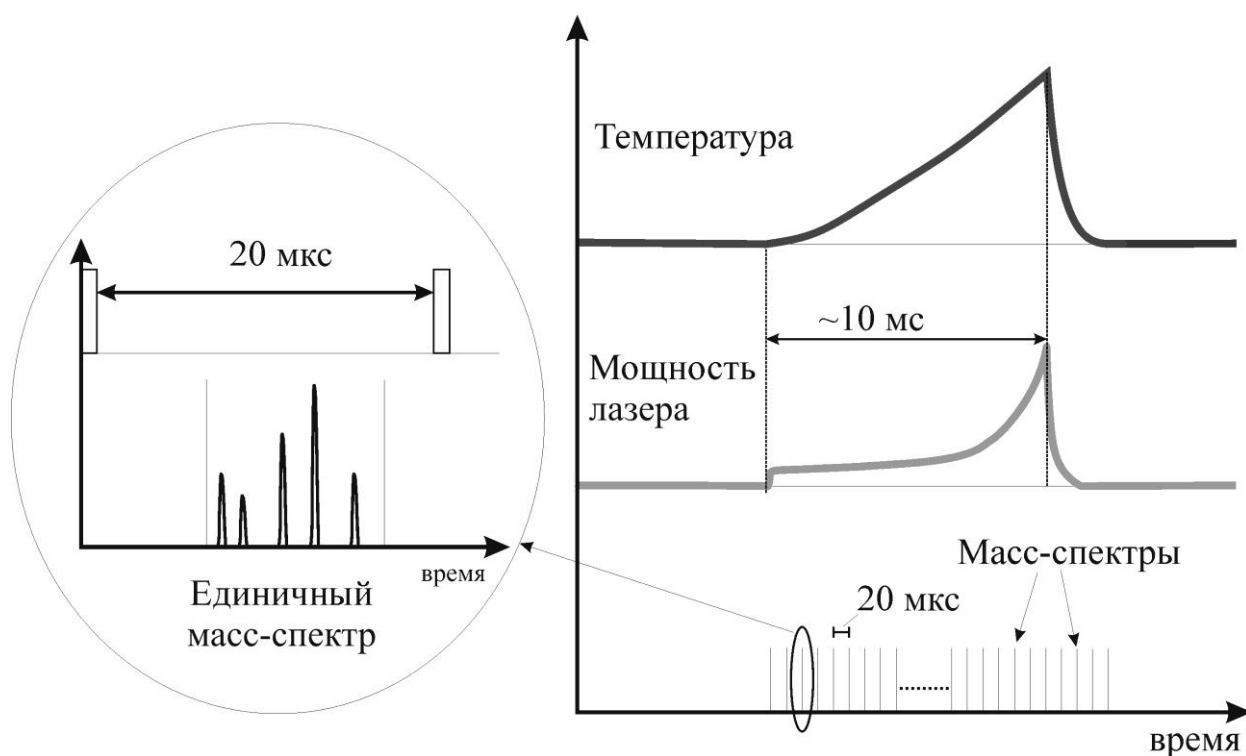


Рисунок 2.4. Временная диаграмма эксперимента.

## 2.2. Лазерный нагрев

Характеристики лазера подбирались так, чтобы обеспечить необходимые параметры нагрева: мощность и скорость ее нарастания в импульсе, площадь пятна нагрева и т.д. Грубая оценка максимальной плотности мощности, достаточной для нагрева поверхности пирографита до температуры около 4500 К, дает значение около  $1,5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, при этом практически вся падающая мощность затрачивается на испарение образца. Поскольку поставленная цель - увеличение максимальной температуры, при которой молекулы, испускаемые поверхностью, попадают в камеру масс-спектрометра, практически не претерпевая столкновений, то, согласно результатам работы [28], необходимо обеспечить минимальный размер пятна нагрева и высокую скорость роста температуры поверхности. Исходя из изложенных критериев для нагрева был выбран лазер TruDisk (Trumpf, Германия) на алюмо-иттриевом гранате (YAG), легированном ионами иттербия (Yb), генерирующий излучение на длине волны 1030 нм мощностью до 5 кВт (в постоянном режиме). Минимальная ширина фронта импульса у данного лазера составляет 100 мкс, то есть максимальная скорость нарастания мощности в

импульсе в 10 раз больше, чем в работе [39]. Для передачи и фокусировки лазерного излучения на поверхность образца был выбран световод с диаметром 400 мкм и фокусирующая головка с фокусным расстоянием порядка 200 мм. С учетом того, что угол между лазерным лучом и нормалью к поверхности образца составляет около  $25^\circ$ , пятно нагрева на образце представляет из себя эллипс с размерами осей 449 мкм и 495 мкм, соответственно, а площадь пятна составляет около  $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . Таким образом, площадь пятна нагрева почти в 18 раз меньше, чем в работах группы Pflieger и соавторов [7,39]. Распределение мощности по пятну нагрева близко к равномерному. Расчеты распределения температуры в пятне нагрева показывает, что в области диаметром около 300 мкм оно однородное (Рисунок 2.5).

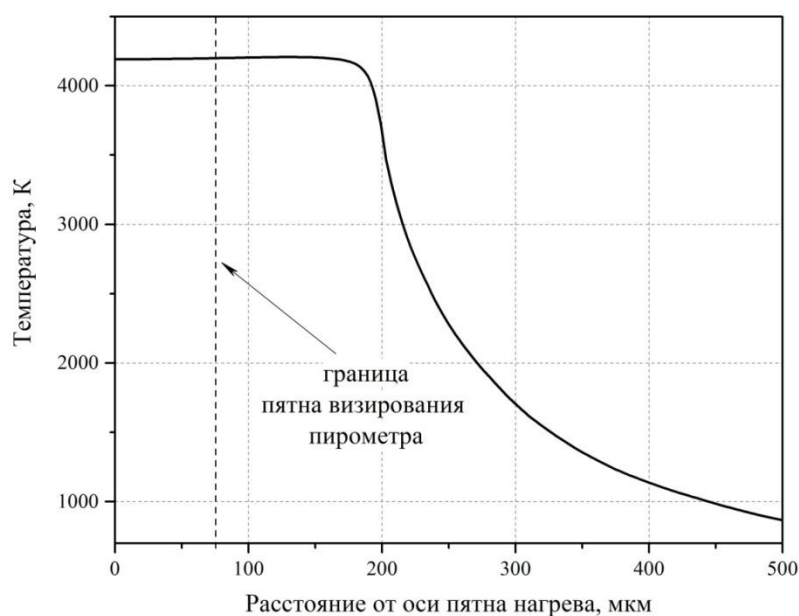


Рисунок 2.5. Рассчитанное распределение температуры по радиусу: ноль соответствует центру пятна нагрева.

### 2.3 Температурные измерения

Поскольку в настоящем исследовании применялся быстрый нагрев до температур порядка 4000 К, для измерения температуры применялась яркостная пирометрия. Применение в данном случае метода полихроматической пирометрии невозможно из-за его низкой скорости измерений. С другой стороны, поскольку для исследуемых в данной работе веществ зависимость излучательной способности от

длины волны в области высоких температур определена с недостаточной точностью, измерение температуры методом двуканальной пирометрии с разумной точностью едва ли возможно.

### 2.3.1 Основы пирометрии

Спектральное распределение энергии  $E(\lambda, T)$ , излучаемой в полусфере единицей поверхности, тела нагретого до температуры  $T$ , задается формулой Планка [40]:

$$E(\lambda, T) = \frac{2\pi \cdot h \cdot c \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda, T) \cdot \lambda^5}{e^{\frac{hc}{k\lambda T} - 1}} = \frac{C_1 \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda, T) \cdot \lambda^5}{e^{\frac{C_2}{\lambda T} - 1}} \quad (10)$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $\varepsilon(\lambda, T)$  – спектральная излучательная способность,  $\tau(\lambda, T)$  – пропускание среды и оптической систем,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света в вакууме,  $k$  – постоянная Больцмана. Константы  $C_1 = 2\pi hc = 3.74151 \cdot 10^{-16} \text{ Вт} \cdot \text{м}^2$  и  $C_2 = hc/k = 0.0143886 \text{ м} \cdot \text{К}$  введены для удобства.

При относительно невысоких температурах, то есть в случае, когда  $\exp(C_2/\lambda T) \gg 1$  используется приближение Вина и выражение (10) преобразуется к виду:

$$E(\lambda, T) = C_1 \cdot \varepsilon(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda, T) \cdot \lambda^5 \cdot e^{-C_2/\lambda T} = C_1 \cdot \lambda^5 e^{-C_2/\lambda T_{\text{я}}} \quad (11)$$

здесь  $T_{\text{я}}$  - яркостная температура, температура абсолютно черного тела, при которой количество света им испускаемого равно количеству света испускаемого излучающим телом.

Для нахождения истинной термодинамической температуры из яркостной, измеренной пирометром, необходимо ввести поправку на излучательную способность  $\varepsilon(\lambda, T)$  поверхности и пропускание среды  $\tau(\lambda, T)$ . Исходя из уравнения (11), истинная термодинамическая и яркостная температуры связаны соотношением:

$$1/T = 1/T_{\text{я}} + \lambda/C_2 \cdot \ln(\varepsilon(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda, T)) \quad (12)$$

Оценка значений излучательной способности исследуемых веществ, а также общей ошибки измерения температуры приведены в разделах 4, 5 и 6. Коэффициент

пропускания входного окна на рабочей длине волны пирометра составляла  $\tau = 0,92 \pm 0,02$ .

### 2.3.2 Схема пирометра

Пирометр, применяемый в эксперименте, должен удовлетворять ряду критериев. Во-первых, для регистрации достаточно быстрых изменений температуры (порядка  $10^5$  К/с) важна высокая скорость регистрации (время отклика менее 10 мкс). Во-вторых, параметры пирометра должны обеспечивать возможность измерения яркостной температуры в широком диапазоне – от около 2500 до 4500 К. В-третьих, пятно визирования пирометра – область, излучение с которой регистрируется для определения температуры – должно быть заметно меньше пятна нагрева. Последнее необходимо, чтобы распределение температур внутри пятна визирования было как можно более близким к равномерному (рисунок 2.5).

Исходя из этих технических требований, был сконструирован пирометр, схема которого представлена на рисунке 2.6.

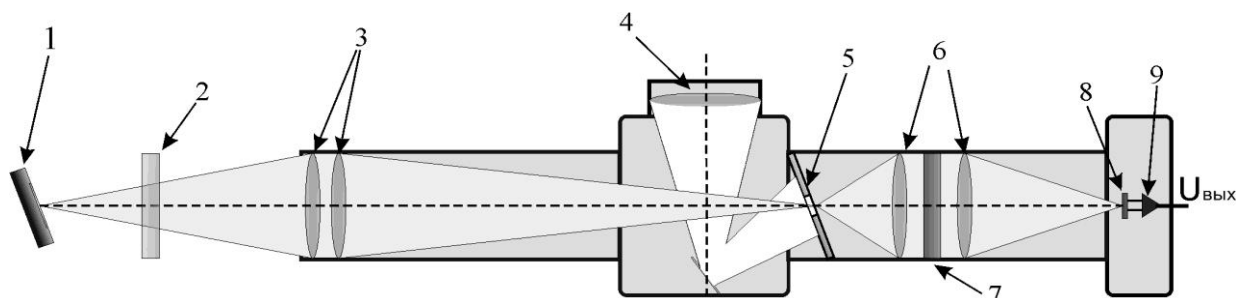


Рисунок 2.6. Схема пирометра: 1 – исследуемый образец, 2 – окно аналитической камеры, 3 – первая фокусирующая система, 4 – объектив для визирования, 5 – зеркальная диафрагма, 6 – вторая фокусирующая система, 7 – интерференционный фильтр, 8 – детектор, 9 – линейный усилитель.

Оптическая система пирометра состоит из двух фокусирующих систем. Первая, состоящая из двух линз-склеек (3) создает изображение поверхности исследуемого образца (1) на зеркальной диафрагме (5). Фокусное расстояние передней линзы – 20 см – выбрано таким образом, чтобы расположить пирометр максимально близко к

образцу и тем самым увеличить количество регистрируемого излучения. Зеркальная диафрагма, во-первых, вместе с объективом (4) служит для фокусировки пирометра на исследуемой поверхности, во-вторых, определяет размер пятна визирования (диаметр – 150 мкм). Размер пятна визирования, таким образом, более чем в два раза меньше пятна нагрева. Вторая фокусирующая система (6) переносит изображение диафрагмы, то есть излучение с пятна визирования, на детектор (8). В качестве детектора был выбран кремниевый лавинный фотодиод S12092-10A (НАМАМАТСУ, Япония), обеспечивающий большое усиление входного сигнала – около 100 при рабочем напряжении 105 В. Диапазон спектральной чувствительности детектора охватывает область максимальной интенсивности теплового излучения в температурном диапазоне 2500-4000 К (Рисунок 2.7). Для увеличения амплитуды сигнала с детектора выбран линейный усилитель, поскольку только он может обеспечить необходимое быстродействие – менее 1 мкс. Между линзами второй фокусирующей системы стоит интерференционный фильтр (7), предназначенный для выделения излучения в узком спектральном диапазоне (ширина полосы  $10 \pm 2$  нм) с максимумом в  $(905 \pm 2)$  нм. Область пропускания фильтра была выбрана так, чтобы с одной стороны она лежала как можно ближе к максимуму спектральной чувствительности детектора, с другой – обеспечивала необходимый температурный диапазон измерений (рисунок 2.7).

Выходной сигнал пирометра связан с измеряемой яркостной температурой соотношением:

$$\ln(U_{\text{вых}} - U_0) = A + B/T_j, \quad (13)$$

где  $U_{\text{вых}}$  - выходное напряжение,  $U_0$  - напряжение при закрытом входе,  $A$ ,  $B$  - коэффициенты, определяемые при калибровке,  $T_j$  - яркостная температура.

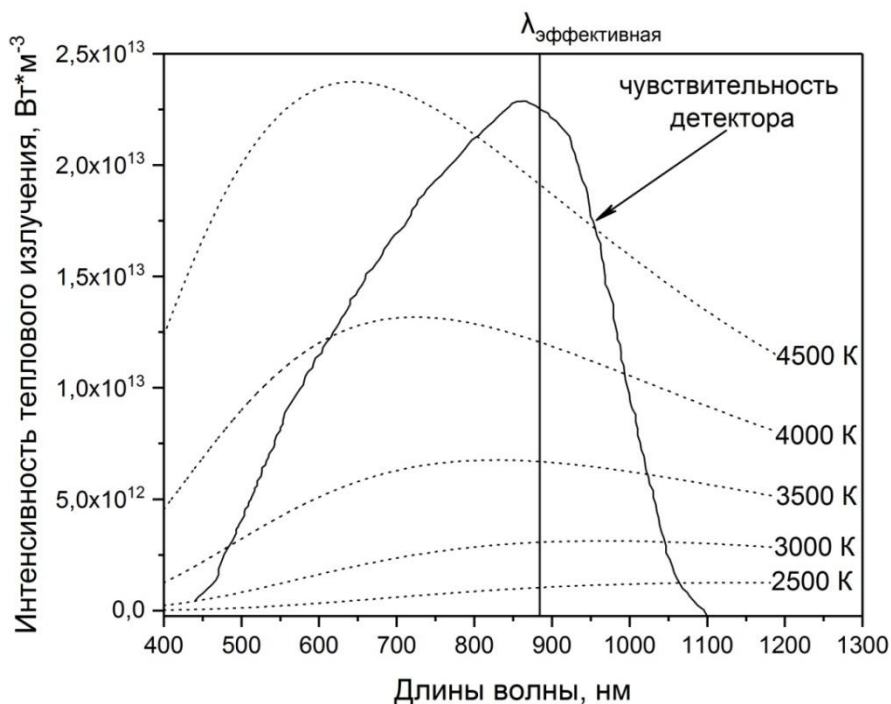


Рисунок 2.7. Зависимость интенсивности теплового излучения от длины волны для разных температур и кривая чувствительности детектора.

### 2.3.3 Калибровка пирометра

Процедура калибровки пирометра выполнялась для определения коэффициентов  $A$  и  $B$  в уравнении (13). Для калибровки высокотемпературного пирометра использовалась модель черного тела Mikron M390-C2-PN 14029-C2 (LumaSense Technologies) с эмиттером в виде графитовой цилиндрической трубки с центральной перегородкой. Нагрев цилиндра осуществляется путем пропускания электрического тока, подводимого через торцы цилиндра. Для калибровки был выбран минимальный диаметр выходной апертуры – 2,54 мм, что наиболее соответствует размеру пятну нагрева, используемому в эксперименте. Температура черного тела стабилизировалась по внутреннему пирометру и варьировалась в диапазоне 2273-3273 К с шагом в 100 К. В каждой температурной точке производилось предварительное измерение температуры черного тела эталонным пирометром IR-RST65H (CHINO, Япония) для установления точного значения яркостной температуры. Разница показаний температур внутреннего и эталонного

пирометров составляла до 30 К при температуре порядка 3000 К. Оси калибруемого и эталонного пирометров устанавливались перпендикулярно входной апертуре черного тела. Так как в качестве детектора в высокотемпературном пирометре использовался лавинный фотодиод, то, во избежание нагрева фотодиода, открытие входа пирометра для излучения и снятие показаний осуществлялось за промежуток времени менее 0,5 с (25000 измерений). Изменений показаний, вызванных нагревом фотодиода за время измерения, не наблюдалось.

В ходе калибровки измерялась зависимость напряжения на выходе пирометра от яркостной температуры черного тела. По полученным экспериментальным точкам строилась калибровочная кривая (Рисунок 2.8) зависимости от обратной температуры натурального логарифма разности напряжения на выходе при данной температуре  $U$  и при закрытом входе пирометра -  $U_0$ . Как видно из графика, данная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией в температурном диапазоне от 2380 К. Значение эффективной длины волны, рассчитанной из угла наклона зависимости на рисунке 2.7, составило около  $890 \pm 5$  нм.

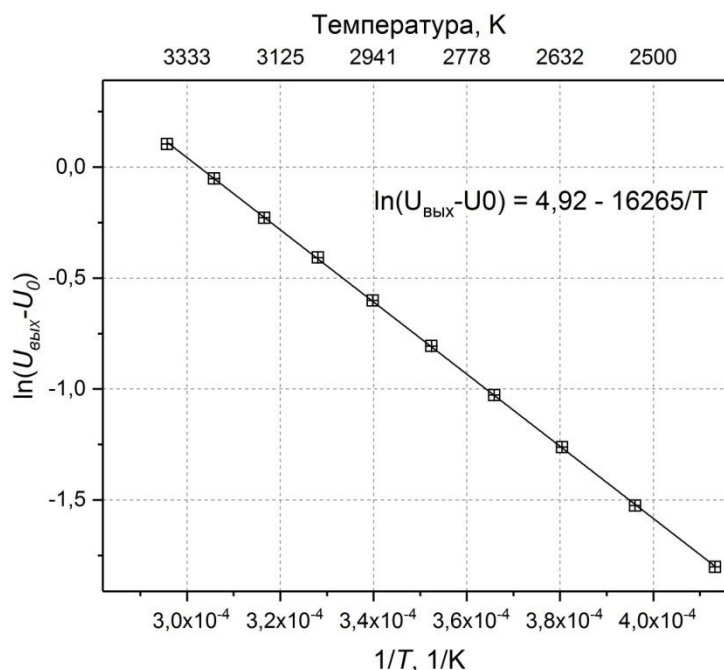


Рисунок 2.8. Калибровочный график для выходного напряжения пирометра.  $U_{\text{вых}}$  - напряжение на выходе пирометра,  $U_0$  - напряжение при закрытом входе.

Погрешность измерения температуры, определяемая процедурой калибровки, составляла  $\sigma T_{\text{калибровки}} = 0,5\%$ . Полная погрешность измерения рассчитывалась, согласно формуле:

$$\sigma T = \sqrt{\sigma T_{\text{калибровки}}^2 + \sigma T_{\varepsilon}^2} \quad (14)$$

где  $\sigma T_{\varepsilon}$  - погрешность определения излучательной способности. Оценка погрешности определения излучательной способности для исследуемых веществ и общей погрешности определения температуры приведены в разделах 3-5.

## 2.4 Масс-спектрометр

### 2.4.1 Характеристики времяпролетного масс-спектрометра

Для анализа компонентного состава паров в работе использовался времяпролетный масс-спектрометр типа рефлектрон (Kore Technology Ltd, U.K.). Для ионизации нейтральных частиц в масс-спектрометре использовался ионизатор кольцевого типа с катодом, представляющий из себя отрезок вольфрамовой проволоки, покрытой порошком оксида тория. Проволока имеет форму полукольца диаметром около 1 см, расположенного между отражателем и решеткой. При подаче разности потенциалов порядка 1,6 В на концы проволоки происходит нагрев ее до температуры порядка  $1400^{\circ}\text{C}$ , при которой происходит термоэлектронная эмиссия электронов с проволоочки. Энергия эмитируемых электронов задается путем регулировки значения потенциала одного из концов проволоочки относительно земли в диапазоне от 10 до 200 В. Значение потенциала второго конца автоматически подстраивается для обеспечения необходимого тока через проволочку. На решетку подается небольшой положительный сигнал относительно земли – около 18,3 В – для создания вытягивающего поля, существенно увеличивающего эмиссию с проволоочки [41]. Значение тока эмиссии с проволоочки, используемое в эксперименте, составляет порядка 200 - 400 мкА. Отражатель имеет тот же потенциал, что и один из концов проволоочки, для того, чтобы поток эмитируемых



электронов был направлен преимущественно в центр ионизатора, что обеспечивает наиболее эффективную ионизацию пролетающего пучка нейтральных частиц. Для инъекции частиц во времяпролетную зону выбрана ортогональная схема выталкивания, которая за счет меньшего разброса скоростей вдоль оси масс-спектрометра, позволяет обеспечить лучшее разрешение [42] по сравнению с прямой схемой выталкивания. Максимальная частота инъекции ионов во времяпролетную камеру, определяющая скорость снятия спектров, составляла 50 кГц. Времяпролетная камера масс-спектрометра содержит рефлектор, выполняющий роль ионного зеркала, позволяя осуществлять фокусировку пучка ионов с разными кинетическими энергиями и тем самым компенсируя разброс начальных скоростей в пучке ионов [43]. Разрешение масс-спектрометра составляло  $m/\Delta m = 300$ , диапазон измеряемых масс 1- 200 а.е.м при максимальной частоте снятия спектров.

#### **2.4.2 Калибровка масс-спектрометра**

Для масс-спектрометра выполнялись две отдельные процедуры калибровки: калибровка по массам и калибровка ионизатора. Калибровка по массам необходима для установления уравнения, связывающего время прилета иона с его массой. Она осуществляется путем измерения времени прилета ионов с известными молекулярными массами. На рисунке 2.9 приведена зависимость времени прилета от массы детектируемого иона и калибровочное уравнение.

Калибровка ионизатора выполняется для установления соответствия между напряжением на катоде ионизатора и средней энергией электронов, эмитируемых из него. Для калибровки использовались газы с известными потенциалами ионизации – He, Xe, Kr, Ar, N<sub>2</sub>. В нижнюю камеру масс-спектрометра напускался исследуемый газ так, что давление его в камере составляло порядка  $10^{-4}$  Торр. Давление в верхней камере не поднималось выше  $10^{-6}$  Торр, необходимых для нормальной работы масс-анализатора. Затем измерялось усредненное значение интенсивности соответствующей линии в масс-спектре при различных значениях напряжения на

катоде. Путем экстраполяции соответствующего линейного участка графика до пересечения с осью абсцисс находилось значение потенциала, соответствующее потенциалу ионизации для данного газа.

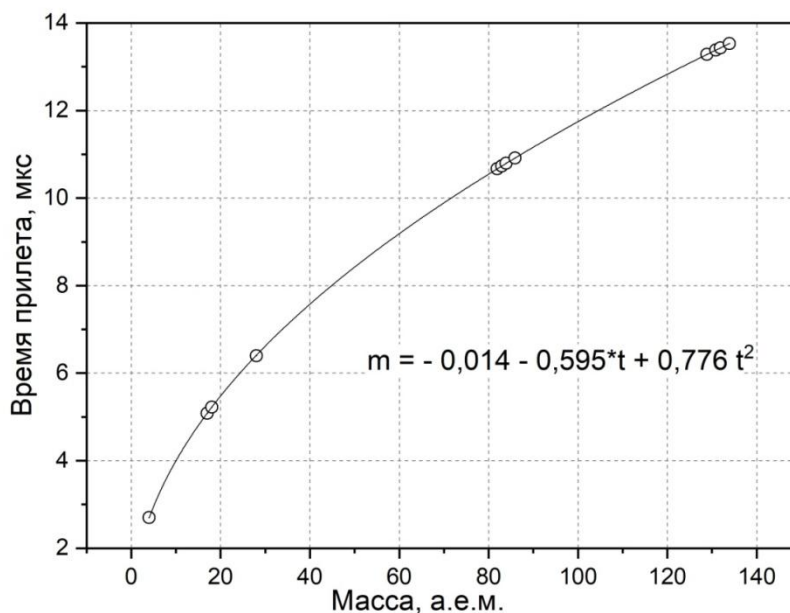


Рисунок 2.9. Калибровка масс-спектрометра по времени прилета.

По результатам измерений, приведенных в таблице 2.1, был построен график зависимости энергии эмитируемых электронов от катодного напряжения (рисунок 2.10). Зависимость электронной энергии от катодного напряжения была найдена из линейной аппроксимации графика.

Таблица 2.1- Газы, используемые для калибровки масс-спектрометра

Элемент	Потенциал ионизации, эВ	Катодное напряжение, В
Kr	13,99	$8,66 \pm 1,06$
Ar	15,76	$13,02 \pm 1,12$
N <sub>2</sub>	14,53	$13,76 \pm 1,17$
Xe	12,13	$8,66 \pm 1,13$
He	24,60	$22,13 \pm 1,57$

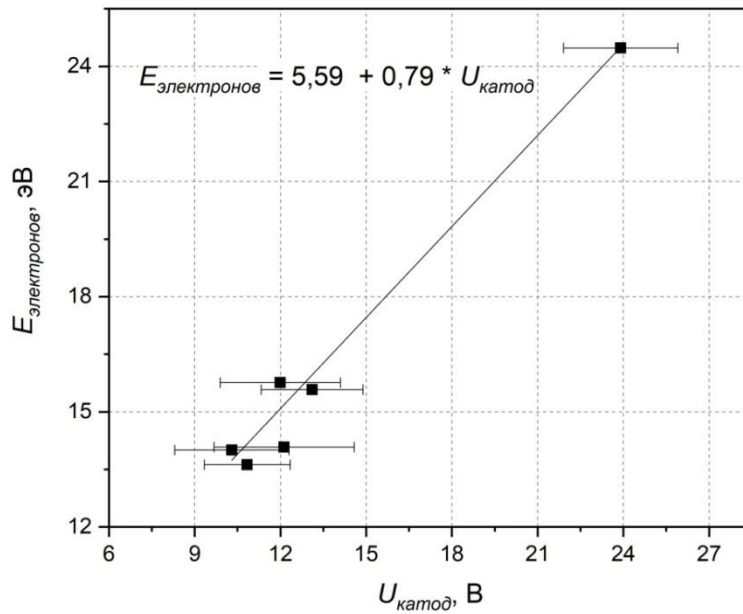


Рисунок 2.10. Калибровка ионизатора.

### 2.4.1 Обработка масс-спектров

Сырые масс-спектры, полученные в эксперименте, подвергаются обработке в специально разработанной программе. Обработка включает в себя ряд стадий:

- поиск базовой линии отдельных спектров и коррекция их уровней
- фильтрация шумов в спектрах
- ручной выбор пиков в масс-спектре
- получение временной развертки интенсивностей выбранных пиков
- усреднение интенсивностей выбранных пиков по времени, если это необходимо

Полученные таким образом временные зависимости интенсивностей выбранных линий масс-спектров использовались для расчета относительных парциальных давлений и отношений давлений компонентов пара.

## 2.4.2 Расчет относительных давлений компонентов пара

Согласно рекомендациям IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry) для метода HTMS [11], отношение давлений двух компонентов пара задается формулой:

$$\frac{p_j}{p_k} = \frac{I_j^+}{I_k^+} \cdot \frac{\sigma_k}{\sigma_j} \cdot \frac{\gamma_k}{\gamma_j} \cdot \frac{\tau_k}{\tau_j} \quad (15)$$

где  $I_i^+$  – интенсивности линий, соответствующих компонентам  $i$  ( $i = j, k$ ) в масс-спектре,  $\sigma_i$  – сечения ионизации  $i$ -й компоненты пара,  $\gamma_i$  – коэффициент вторичной эмиссии катода вторичного электронного усилителя, выполняющего роль детектора в масс-спектрометре. Коэффициенты трансмиссии  $\tau_i$  предполагаются равными для всех частиц в случае времяпролетного масс-спектрометра в данных условиях эксперимента.

Коэффициенты вторичной эмиссии пропорциональны  $M^{-0.4}$  ( $M$  - молекулярная масса иона), согласно рекомендации из работы [11]. Сечения ионизации для атомов рассчитывались согласно формуле, приведенной в работе [44]. Расчет сечений ионизации молекул, присутствующих в парах исследуемых веществ, представлен в разделах 3-5.

## 2.4.3 Расчет энтальпий испарения

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для равновесных фазовых переходов имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta v'} \quad (16)$$

где  $\Delta H$  - теплота фазового перехода,  $\Delta v$  - изменение удельного объема, которое в случае испарения или сублимации приблизительно равно объему газа. Используя приближение идеального газа и уравнения состояния для него (уравнение Менделеева-Клапейрона) в формуле (16), получаем:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (17)$$

Интегрируя обе части этого уравнения получим:

$$\ln P = A - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

где  $A$  - константа. Согласно этому уравнению энтальпия испарения или сублимации может быть найдена из угла наклона графика парциального давления в Аррениуса, который равен

$$k = \Delta H/RT \quad (19)$$

## Глава 3 Исследование сублимации графита

### 3.1 Литературные данные о сублимации графита

Графит – одна из аллотропных модификаций углерода, в которой атомы в кристаллической решетке образуют гексагональную структуру (Рисунок 3.1). Атомы углерода в графите расположены в слоях (с ковалентной и металлической связью внутри каждого слоя), которые связаны между собой слабым Ван-Дер-Ваальсовым взаимодействием. Из-за такой структуры наблюдается сильная анизотропия свойств у тех видов графита, у которых степень ориентации углеродных слоев достаточно высокая – пиролитического графита или высокоориентированного пирографита. Например, у них, существенно отличаются величины теплопроводности и электрического сопротивления (Таблица 3.1) вдоль направления, лежащего в плоскости параллельной углеродным слоям пирографита (базисная плоскость), и вдоль направления, лежащего в призматической плоскости перпендикулярной этим слоям (ось  $c$  на рисунке 3.1).

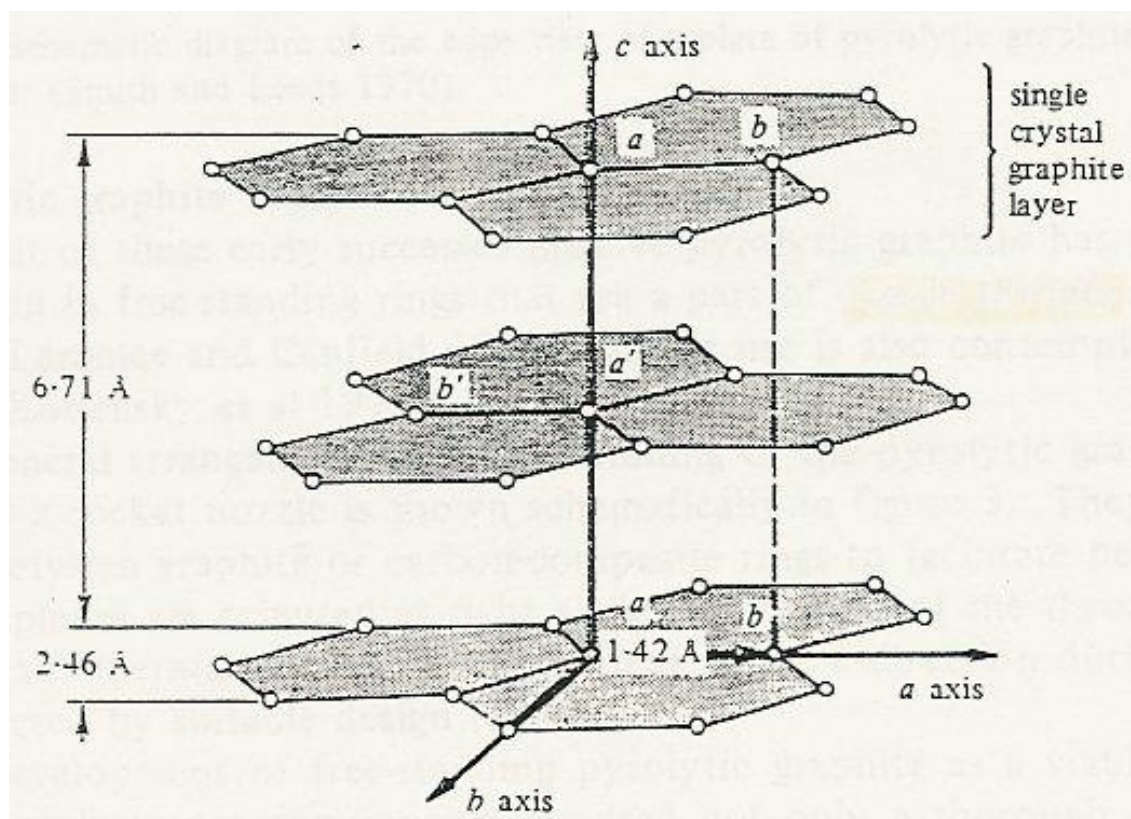


Рисунок 3.1. Структура кристаллической решетки графита (из работы [45]).

Таблица 3.1 - Физические свойства пиролитического графита [46].

Характеристика	Вдоль базисной плоскости	Вдоль призматической плоскости(вдоль с- оси)
Теплопроводность, Вт/м*К	190-390	1-3
Электрическое сопротивление, мкОм*м	4-5	1000-3000

Данные о сублимации графита при экстремально высоких температурах имеют большое практическое значение для аэрокосмической и атомной промышленности, а также при решении задачи синтеза углеродных структур – нанотрубок, фуллереноподобных структур, нитевидных кристаллов – путем конденсации из пара [47]. С другой стороны, графит, являясь простым веществом, весьма удобен для исследования молекулярного состава пара при высоких температурах, так как его испарение по определению конгруэнтно. Кроме того, из-за крайне высокой температуры плавления графита (>4500 К по данным из [48]) можно исследовать сублимацию в широком температурном диапазоне. Комбинация этих свойств в некоторой степени упрощает задачу изучения высокотемпературного испарения графита. Однако пар графита является весьма сложным по составу, представляя собой смесь молекул  $C_n$  ( $n = 1-7$ ), отношение концентраций которых существенно изменяется с ростом температуры. Коэффициенты испарения разных молекул в паре значительно меньше единицы и существенно отличаются между собой. Указанные обстоятельства делают графит весьма сложным, но и чрезвычайно интересным, объектом для высокотемпературных исследований и, в частности, определения состава пара при его сублимации. Не удивительно, что этому вопросу посвящено большое число исследований, выполненных, начиная с середины прошлого века, при температурах до 3000 К: [9,10,22,23,49–51]. Позднее, используя накопленные данные по термодинамическим свойствам графита, были выполнены расчеты

молекулярного состава его пара при более высоких температурах, вплоть до критической точки [32]. Эти данные, в свою очередь, могут быть использованы для апробации новых методик ВТМС для определения термодинамических характеристик испарения при температурах существенно выше достижимых традиционными методами[7].

Первые работы по изучению сублимации графита с помощью методов высокотемпературной масс-спектрометрии началось в 50е годы с работ Honig [10], а также Chupka и Inghram [9,49]. Honig в работе [10] исследовал испарение с поверхности нитей из графита спектроскопической чистоты, нагреваемых путем пропускания через них переменного электрического тока до температур от 2200 до 2600 К. Пары, эмитируемые нитями, ионизировались электронами с энергией около 23 эВ и анализировались с помощью магнитного секторного масс-спектрометра. Значения энтальпий сублимации компонентов пара при 2400 К (среднее значение температуры в эксперименте) были рассчитаны из углов наклона кривых давления в аррениусовских координатах и составили  $\Delta H(C_1) = \Delta H(C_3) = 743 \pm 42$  кДж/моль,  $\Delta H(C_2) = 836 \pm 84$  кДж/моль.

Chupka и Inghram [49] изучали испарение графита, используя танталовую ячейку Кнудсена с графитовой вставкой, нагреваемую электронным пучком. Нейтральные частицы пара ионизировались электронным ударом с энергией электронов 17 эВ. Состав паров анализировался с помощью магнитного секторного масс-спектрометра. В работе уверенно наблюдались компоненты  $C_1$ - $C_3$ , причем было показано, что наибольшую концентрацию в паре имеет молекула  $C_3$ . Значения энтальпий сублимации, полученные в работе для 2400 К, составили  $\Delta H(C_1) = 717 \pm 42$  кДж/моль,  $\Delta H(C_2) = 719 \pm 42$  кДж/моль,  $\Delta H(C_3) = 782 \pm 42$  кДж/моль.

Главным результатом работ [49] и [10] по масс-спектрометрическому исследованию равновесного испарения углерода стала демонстрация того, что в паре углерода помимо атомарного углерода  $C_1$ , представлены полиатомные молекулы  $C_2$  и  $C_3$ , которые составляют значительную долю в паре в диапазоне



температур от 2200 до 2600 К. К такому же выводу приходит и Glockler в работе [52]. В ней выполнен расчет равновесного состава пара графита в приближении жесткого ротатора - гармонического осциллятора, который показал, что в температурном диапазоне от 3000 до 4500 К доля молекул  $C_2$  и  $C_3$  составляет более 16 % и 33 % от общего давления равновесного пара, соответственно.

Дальнейшие работы по исследованию равновесного испарения графита были направлены на уточнение значений энтальпий испарения и отношения компонентов пара. В работе [22] Drowart и соавторы провели весьма подробное исследование испарения компонентов пара углерода. Отличие этой работы от предыдущих было в том, что анализировалось испарение гранул графита высокой чистоты, помещенных в графитовые вставки в вольфрамовых или танталовых ячейках Кнудсена. Таким образом, было достигнуто отношение площадей испарения и эффузионного отверстия меньше  $10^{-5}$ , что на два порядка ниже, чем в более ранних работах. В паре уверенно детектировались молекулы  $C_1$ - $C_5$ , потенциалы ионизации которых были измерены авторами и составили:  $AP(C_1) = 11,3 \pm 0,6$  эВ,  $AP(C_2) = 12,0 \pm 0,6$  эВ,  $AP(C_3) = 12,6 \pm 0,6$  эВ,  $AP(C_4) = 12,6 \pm 0,6$  эВ,  $AP(C_5) = 12,5 \pm 1,0$  эВ. Авторы подробно измерили интенсивности ионов, соответствующих молекулярным компонентам паров графита, в диапазоне температур 1800-2700 К (Рисунок 3.2). Принимая значение энтальпии сублимации  $\Delta H_0^\circ(C_1) = 710$  кДж/моль для минимизации ошибки определения температуры и применяя метод наименьших квадратов, авторы находили значения энтальпий сублимации. Авторы также наблюдали молекулы  $C_6$  и  $C_7$ , однако их доля относительно  $C_1$  была очень мала: значения  $C_6^+/C_1^+$  и  $C_7^+/C_1^+$  составили менее  $5 \cdot 10^{-4}$  при 2500 К).

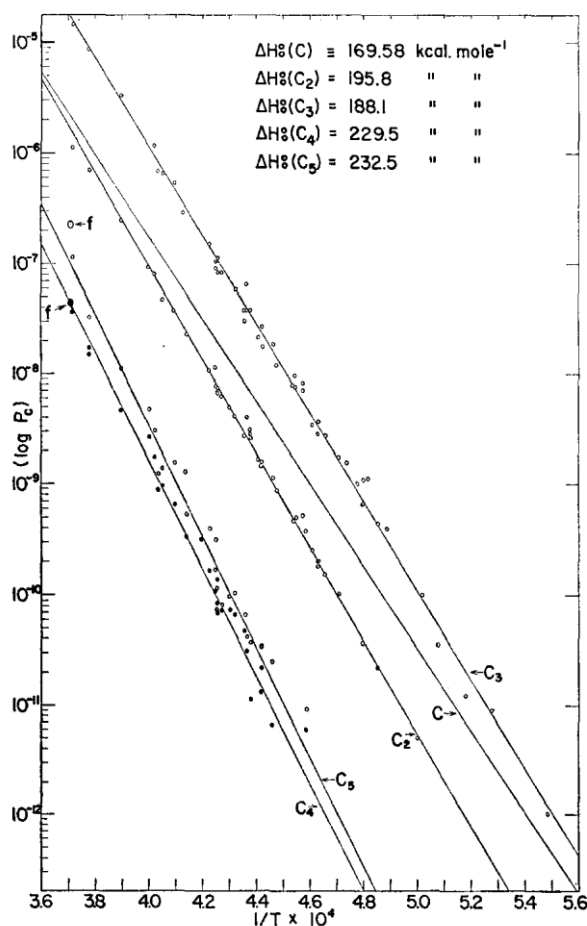


Рисунок 3.2. Относительные интенсивности ионов  $C_n^+/C^+$ , измеренные в работе [22].

Параллельно внимание исследователей привлек вопрос о значении коэффициентов испарения для различных компонентов пара графита, поскольку они существенно влияют на детектируемый состав пара при испарении со свободной поверхности. Thorn и Winslow [50] определили коэффициенты испарения для компонентов пара над поликристаллическим реакторным графитом путем сравнения скоростей испарения со свободной поверхности и эффузии из ячейки Кнудсена. Скорость испарения в этих экспериментах определялась по скорости изменения толщины пленки, осаждаемой из пара. Используя результаты измерения полного давления, а также данные других авторов об энтальпиях сублимации [9] и отношении сечений ионизаций  $\sigma^+(C_1)/\sigma^+(C_2)$ , авторы нашли выражения для парциальных давлений  $p(C_1)$ ,  $p(C_2)$ ,  $p(C_3)$ , а также коэффициенты испарения  $\alpha(C_1) = 0,37$ ,  $\alpha(C_2) = 0,34$ ,  $\alpha(C_3) = 0,08$ .

Burns и соавторы в работе [51] экспериментально определили коэффициенты испарения отдельных компонентов пара при испарении обеих плоскостей пиролитического графита. Измерения осуществлялись путем сравнения удельных скоростей испарения с поверхности пиролитического графита и потока паров из ячейки Кнудсена с графитом. Коэффициенты испарения, определенные при температуре 2500 К для базисной ( $\alpha_c$ ) и призматической ( $\alpha_a$ ) плоскостей пирографита, приведены в таблице 3.2. Авторы отмечают, что, в пределах ошибки измерения, значения коэффициентов испарения оставались постоянными при изменении температуры на 200 К.

Таблица 3.2 - Коэффициенты испарения с поверхности пирографита при  $T = 2500$  К.

Компонента пара $C_i$	$\alpha_c(C_i)$	$\alpha_a(C_i)$	$\alpha_c/\alpha_a(C_i)$
$C_1$	$0,14 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,25$
$C_2$	$0,26 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,2$
$C_3$	$0,03 \pm 0,005$	$0,04 \pm 0,005$	$0,75 \pm 0,4$

На основе измеренных значений коэффициентов испарения для отдельных молекул авторы рассчитывают интегральные по составу коэффициенты испарения для базисной ( $\alpha_c = 0,07$ ) и призматической ( $\alpha_a = 0,12$ ) плоскостей пирографита, что немного выше значения, полученного в работе [50]. Авторы объясняют это различие тем, что реакторный графит, исследованный в работе [50], более пористый и поэтому обладает более развитой поверхностью.

Zavitsanos в [23] исследовал испарение базисной плоскости пиролитического графита в равновесных (ячейка Кнудсена) и неравновесных условиях (Ленгмюровское испарение). Времяпролетный масс-спектрометр использовался для измерения интенсивностей компонентов пара ( $C_1$ - $C_3$ ) и расчета отношений их парциальных давлений. Из этих отношений, а также результатов измерений полного давления методом микробаланса, рассчитывались парциальные давления

компонентов. Энтальпии сублимации, рассчитанные из значений давлений и значений свободной энергии из базы данных JANAF[13] составили  $\Delta H_{298}^0(C_1) = 726,4 \pm 4,2$  кДж/моль,  $\Delta H_{298}^0(C_2) = 852,0 \pm 4,6$  кДж/моль,  $\Delta H_{298}^0(C_3) = 803,9 \pm 4,2$  кДж/моль. Коэффициенты испарения компонентов с базисной плоскости рассчитывались из результатов измерений отношений интенсивностей компонентов пара и полного давления при Ленгмюровском испарении или эффузии из ячейки Кнудсена. Коэффициенты испарения для базисной плоскости, усредненные в диапазоне температур 2618-2760 К, составили  $\alpha(C_1) = 0,24$ ,  $\alpha(C_2) = 0,50$ ,  $\alpha(C_3) = 0,023$  и общий коэффициент испарения  $\alpha = 0,095$ .

Leider, Krikorian и Young [32] рассчитывали термодинамические свойства углерода вплоть до критической точки, в том числе состав газовой фазы. В расчетах использовались данные по энтальпиям образования компонентов пара  $C_1$ - $C_7$ , взятые из работ [22,53,54]. Термодинамические функции  $C_1$  и  $C_2$ , взятые из базы данных JANAF[13], были использованы для расчета парциальных давлений этих компонентов. Для расчета парциальных давлений молекул  $C_3$ - $C_7$  данные были взяты из работы [54]. Теплоемкость твердого и жидкого углерода находилась, путем экстраполяции данных, полученных при температурах выше 2000 К. Рассчитанные значения относительных парциальных давлений приведены на Рисунке 3.3. Значение температуры тройной точки углерода, рассчитанное из величины полного равновесного давления в ней ( $p=103$  атм [55]), составило 4765 К, что по мнению авторов находится в разумном согласии с параметрами определенными в экспериментах с углеродной дугой [53]. Из результатов расчетов следует, что молекула  $C_3$  составляет основную часть пара при температурах свыше 2000 К, в то же время ближе к тройной точке должна значительно увеличиваться доля молекулы  $C_7$ . Авторы допускают также наличие молекул  $C_8$  и  $C_9$  в паре, но их доля во всем температурном диапазоне пренебрежительно мала (менее 3%).

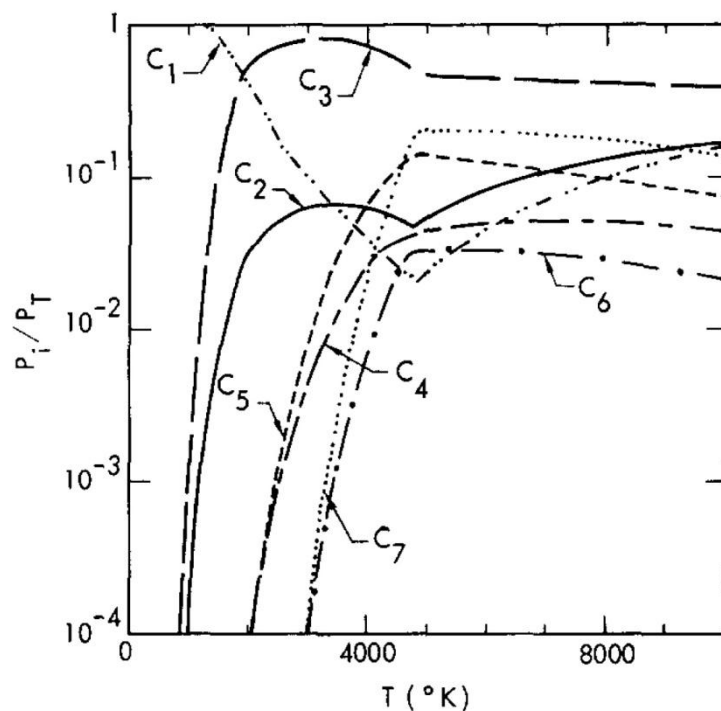


Рисунок 3.3. Относительные доли компонентов  $C_1$ - $C_7$  в паре углерода (из работы [32]):  $P_T$  – общее давление,  $P_i$  – парциальное давление компоненты  $C_i$  ( $i=1-7$ ).

Zavitsanos и Carlson в работе [56] попытались получить новые данные о равновесном испарении графита, чтобы, во-первых, уточнить значения энтальпий сублимации, во-вторых, продвинуться в область более высоких температур. В работе использовалась ячейка Кнудсена, нагреваемая индукционно, что позволило достичь температуры 3000 К. Ионизация нейтральных молекул пара осуществлялась электронным ударом с энергией электронов в 20 эВ. Из полученных значений парциальных давлений рассчитывались энтальпии сублимации компонентов пара двумя способами – из углов наклона графиков парциальных давлений и из функции свободной энергии. Энтальпии сублимации, измеренные в работе [56], приведены в таблице 3.3 вместе с данными других авторов.

Wachi и Gilmartin [57] исследовали Ленгмюровское испарение с поверхности различных видов графита, нагреваемых путем пропускания через них переменного тока. В паре над обеими плоскостями пиролитического графита молекулы  $C_1$ - $C_3$  детектировались в диапазоне температур 2600 – 3250 К, а молекулы  $C_4$  и  $C_5$  – выше

2800 К. Из наклона графиков температурных зависимостей относительных парциальных давлений авторы рассчитывали энтальпии сублимации компонентов пара, значения которых для базисной и призматической плоскостей пирографита оказались близкими. По мнению авторов, испарение базовой плоскости происходит в основном с границ зерен, трещин и других дефектов поверхности. Молекула  $C_3$  преобладает в паре, а интенсивности молекул  $C_4$  и  $C_5$  на два порядка меньше.

В таблице 3.3 приведены значения энтальпий сублимации, измеренные в работах [10,22,49,56], а также выбранные для термодинамических расчетов в [13,14,32].

Таблица 3.3 - Энтальпии сублимации компонентов пара графита при 298 К.

Авторы, работа	Метод определения	$\Delta H_s(C_1)$ , кДж/моль	$\Delta H_s(C_2)$ , кДж/моль	$\Delta H_s(C_3)$ , кДж/моль
Honig, [10]	Угол наклона	$752 \pm 42$	$882 \pm 84$	$798 \pm 42$
Chupka, [49]	Угол наклона	$718 \pm 42$	$769 \pm 42$	$840 \pm 42$
Chupka, [49]	Абсолютное давление	$714 \pm 29$	$827 \pm 29$	$836 \pm 29$
Drowart, [22]	Угол наклона	-	$822 \pm 7$	$784 \pm 6$
Drowart,[22]	Абсолютное давление	-	$832 \pm 7$	$790 \pm 10$
Zavitsanos, [56]	Угол наклона	$713 \pm 5$	$863 \pm 5$	$814 \pm 5$
Zavitsanos, [56]	Абсолютное давление	-	$849 \pm 3$	$846 \pm 6$
Leider, [32]	База данных	714.4	832	841.3
JANAF, [13]	База данных	$714,3 \pm 1,9$	$836,8 \pm 3,8$	$819 \pm 16,7$
ИВТАНТЕРМО, [14]	База данных	716,7	830,5	840,0

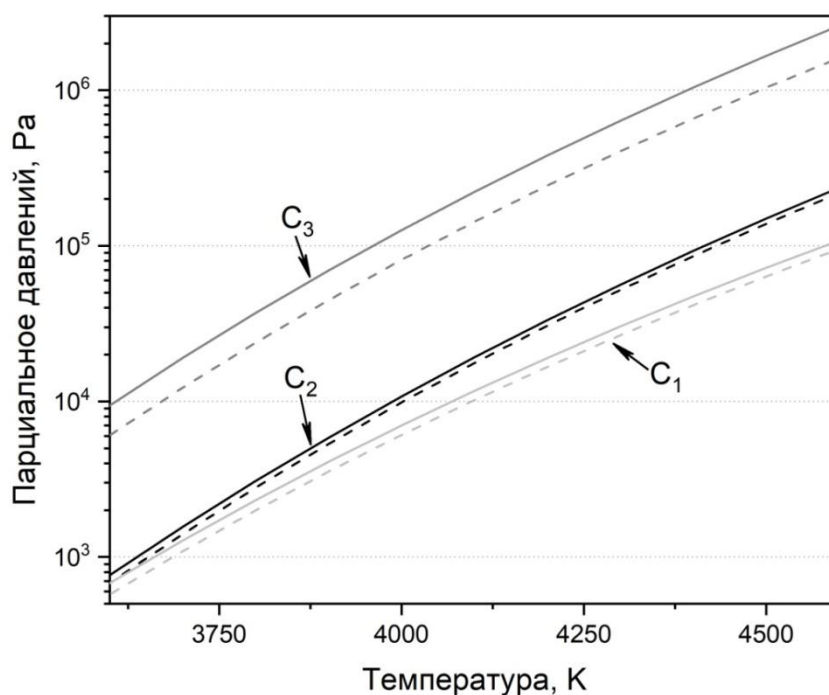


Рисунок 3.4. Парциальные давления компонентов пара графита  $C_1$ - $C_3$  по данным из ИВТАНТЕРМО[14] (пунктирная линия) и Leider и соавторы [32] (сплошная линия).

Из-за выбора различных начальных данных (энтальпий сублимации, температура в тройной точке), выбранных для термодинамических расчетов, равновесные парциальные давления компонентов пара углерода (Рисунок 3.4), из работы Leider и соавторов [32] и из базы данных ИВТАНТЕРМО [14] существенно отличаются. Так, значения давления основной компоненты пара  $C_3$  различается в более чем в 1.5 раза в температурном диапазоне 3600 - 4600 К. Для компонентов  $C_1$  и  $C_2$  разница составляет 8-17 %. Таким образом, данные о молекулярном составе пара при температурах существенно выше 3000 К нуждаются в уточнении экспериментальными измерениями, которые в таких условиях возможны только с применением динамического нагрева. Так в ряде работ для изучения испарения углерода применялись высокочастотная искра [58], индукционный [56] и лазерный нагрев [6,7,23,37,59].

Как было показано в главе 1, в большинстве этих экспериментов отсутствовали прямые и достаточно точные измерения температуры. Более того, во многих работах [6,23,33,58,60] детектировались молекулы более сложного состава (от  $C_8$  до  $C_{28}$ ), чем можно ожидать из результатов термодинамических расчетов [13,14,32]. Скорее всего, авторы наблюдают не только или не столько квазиравновесное испарение, сколько сложные неравновесные процессы в газовой фазе, например, химические реакции в плазме искры [58] или абляцию [60].

В работах [7,39] авторам удалось наблюдать квази-Ленгмюровское испарение пирографита до 4100 К и измерить относительные парциальные давления отдельных компонентов пара в широком диапазоне температур и давлений. При этом энтальпии сублимации компонентов пара графита, определенные в широком диапазоне давлений, находятся в хорошем согласии с литературными данными [14,32]. Из экспериментально измеренных отношений давлений  $p(C_n)/p(C_3)$  ( $n=1,2,4,5$ ) и их равновесных значений из [32] и [14] авторы рассчитывали относительные коэффициенты испарения компонентов пара при температуре 4000 К для базисной плоскости пирографита. Беря за основу значение коэффициента  $C_3$  из работы [51], авторы находили абсолютные значения коэффициентов испарения остальных компонентов. Рассчитанные значения приведены на рисунке 3.5, из которого видно, что коэффициент испарения падает с увеличением количества атомов углерода в молекуле  $C_n$  ( $n=1-5$ ).



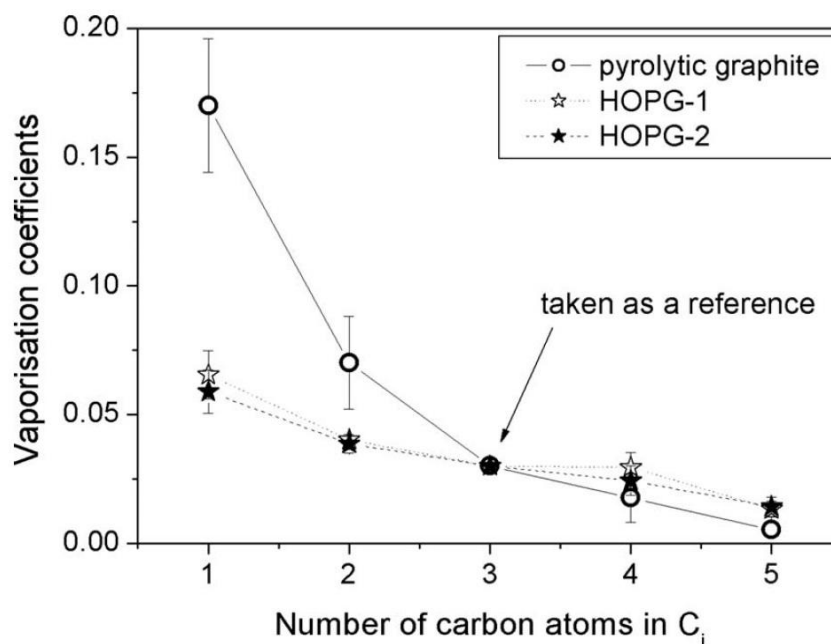


Рисунок 3.5 Коэффициенты испарения компонентов пара  $C_1$ - $C_5$  над базисной плоскостью различных видов пирографита из работы [39].

Из приведенного выше обзора следует, что к настоящему моменту испарение графита при температурах до 3300 К изучено достаточно полно. Так, определены основные параметры, связанные с его сублимацией: парциальные давления, энтальпии сублимации, молекулярный состав пара и т.д. Как следует из результатов экспериментальных работ при температурах свыше 2500. К значительную часть пара графита составляют полиатомные молекулы  $C_n$  ( $n=1-5$ ), то есть пар представляет из себя сложную многокомпонентную систему. Результаты термодинамического моделирования [14,32] показывают, что при температурах близких к тройной точке должна существенно возрасти доля молекул  $C_5$  и  $C_7$ . Однако, поскольку для моделирования использованы данные при температурах до 3000 К, их экстраполяция в область существенно более высоких температур – 4000 К и выше – приводит к заметной погрешности определения состава.

В работах по лазерному испарению графита [7,39] с помощью импульсов миллисекундной длительности его испарение изучено до 4100 К в контролируемых условиях испарения. В этих работах прослеживается эволюция состава пара в

широком диапазоне температур, а результаты измерений находятся в хорошем согласии с данными термодинамического моделирования.

Настоящее исследование продолжает работы [7,39] по излучению сублимации графита с помощью нагрева миллисекундными импульсами и направлено на решение двух задач. Во-первых, это реализация контролируемых условий испарения (квази-Ленгмюровский режим) пирографита при более высоких температурах в области более близкой к тройной точке углерода. Во-вторых, получение новых данных об испарении обеих плоскостей пиролитического графита, в том числе, в более широком температурном диапазоне по сравнению с работами [7,39].

### **3.2 Описание эксперимента**

Поддержание контролируемого режима испарения в более широком диапазоне температур требует подбора определенных параметров нагрева. При выборе характерной формы лазерного импульса для нагрева образца целью была минимизация количества пара, образуемого вблизи поверхности и экранирующего летящие с нее частицы, что приводит к нарушению свободномолекулярного режима испарения. Следовательно, было необходимо минимизировать интервал времени, в течение которого поверхность находится при высоких температурах. С другой стороны, длительность импульса должна быть достаточной для записи около 10 спектров на каждые 100 К температурного диапазона, то есть скорость нагрева не должна превышать  $5 \cdot 10^5$  К/с. Характерная форма импульса, выбранная для экспериментов, представлена на рисунке 3.6 вместе с характерной термограммой. Как видно из рисунка в экспериментах удалось добиться существенно большей скорости роста температуры вблизи ее максимального значения по сравнению с работой [39]. При этом максимальная мощность, используемая для нагрева, не превышала  $9 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, то есть не происходило образование ионов вблизи поверхности образца.

Для определения режима испарения было необходимо выполнить измерения относительных парциальных давлений компонентов пара в широком диапазоне

температур. Однако, поскольку динамический диапазон масс-спектрометра не позволяет проводить измерения интенсивностей линий компонентов пара при изменении температуры более чем на 400-450 К, то измерения проводились в трех пересекающихся температурных диапазонах: 3450-3900 К, 3700-4100 К, 4000-4350 К.

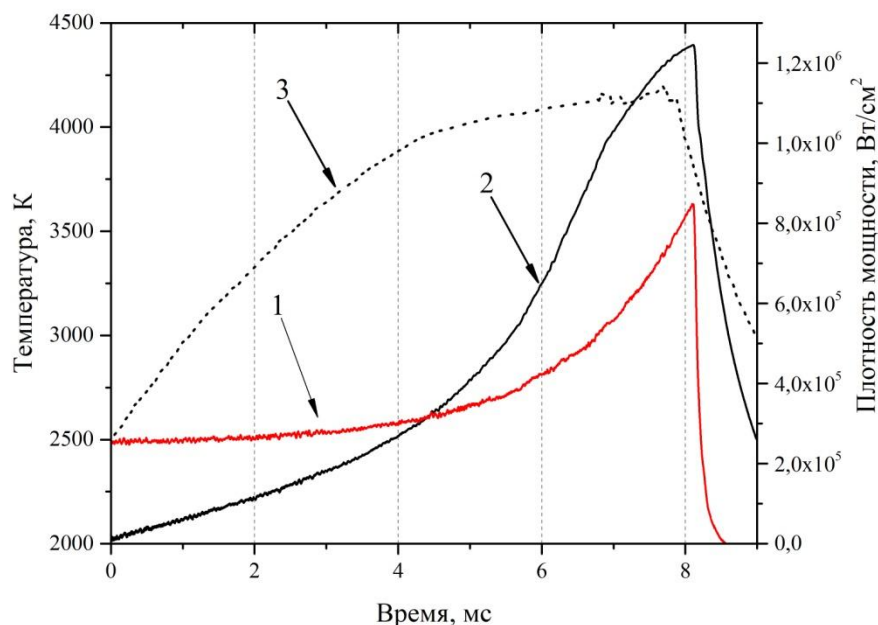


Рисунок 3.6. Форма лазерного импульса (1), использованного для нагрева пиролитического графита и соответствующая ему термограмма (2) поверхности; 3 - термограмма из работы [39].

В работе исследовались образцы из пиролитического графита с плотностью 2,2 г/см³. Исследуемые поверхности шлифовались наждачной бумагой с размером зерна 5-7 мкм для сглаживания неровностей.

Значение спектральной излучательной способности на длине волны 890 нм, необходимое для расчета истинной температуры, вычислялось из высокотемпературных данных для 650 нм из работы [61] и зависимости излучательной способности от длины волны, измеренной в работе [62] при комнатной температуре. Излучательная способность, рассчитанная таким образом

для 890 нм при 4000 К, составила  $0,72 \pm 0,01$  для базисной плоскости пиролитического графита и  $0,90 \pm 0,05$  - для призматической плоскости.

Энергия ионизирующих электронов, использованная в эксперименте, составляла 16,5 эВ, что, как показано в работе [7], позволяет обеспечить эффективную ионизацию компонентов  $C_1$ - $C_3$  при условии, что в результате электронного удара не происходит заметной фрагментации молекул, которая возможна при значениях электронной энергии выше 20 эВ [7].

### 3.3 Результаты эксперимента

#### 3.3.1 Масс-спектры

На рисунке 3.7 приведен характерный масс-спектр пара пиролитического графита, измеренный в единичном эксперименте и усредненный в диапазоне 4250-4350 К для сглаживания колебаний интенсивности линий в масс-спектре. В спектре наблюдаются характерные линии  $C_1$ - $C_5$ , молекула  $C_7$  появляется в парах только при очень высоких температурах (свыше 4450 К). Помимо линий характерных для пара графита в масс-спектрах также наблюдались линии:  $C_2H_2$  (26 а.е.м.),  $N_2$  (28 а.е.м.),  $C_4H_2$  (50 а.е.м.),  $C_4H_6$  (52 а.е.м.). Согласно оценке относительного давления этих молекул, их доля в паре составляет менее 1 % от общего давления, поэтому они не оказывают существенного влияния на результаты измерений.

В работе [7] было показано, что интенсивности линий компонентов пара в масс-спектрах зависят от состояния поверхности, то есть от количества выстрелов, выполненных по одной и той же точке поверхности. В настоящем исследовании наблюдалась такая же зависимость: результаты первых выстрелов по свежей поверхности существенно отличались для разных точек на образце. В то же время результаты всех выстрелов, кроме первого, хорошо воспроизводились между собой, независимо от номера выстрела или от того, по какой области поверхности он производился. Поэтому для анализа брались результаты второго и последующих

выстрелов. При этом по каждой точке поверхности производилось не более трех-четырёх выстрелов, чтобы избежать образования глубокого кратера на поверхности.

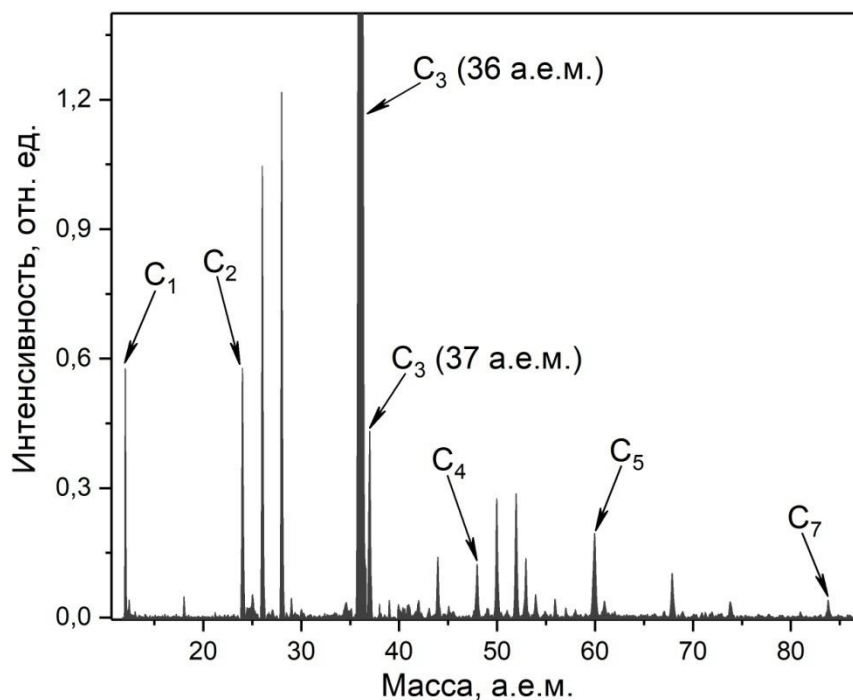


Рисунок 3.7. Характерный масс-спектр пара над базисной поверхностью пирографита.

### 3.3.2 Парциальные давления и энтальпии сублимации

Относительные парциальные давления компонентов пара рассчитывались согласно формуле (15), приведенной в Главе 2. При температурах свыше 4200 К динамический диапазон прибора не позволял одновременно регистрировать линию, соответствующей молекуле  $C_3(36 \text{ а.е.м.})$ , состоящей из трех изотопов  $^{12}C$ , и линии других основных компонентов пара  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_5$ . Поэтому для анализа молекулярного состава пара при температурах свыше 4100 К была выбрана линия молекулы  $C_3(37 \text{ а.е.м.})$ , содержащая один изотоп  $^{13}C$  вместо  $^{12}C$ . На рисунке 3.7 видно существенное отличие интенсивностей молекул  $C_3$  с массами 36 и 37 а.е.м., возникающее из-за разной распространенности изотопов  $^{13}C$  и  $^{12}C$ . Это различие было учтено при расчете парциального давления молекулы  $C_3$  с массой 37 а.е.м. путем умножения ее на отношение средних интенсивностей  $I(36 \text{ а.е.м.})/I(37 \text{ а.е.м.}) = 9$ , измеренное в

температурном диапазоне 4000-4100 К. На рисунке 3.8 представлены значения парциального давления молекулы  $C_3$ , собранные из экспериментальных точек, измеренных в течение около 20 отдельных выстрелов в трех перекрывающихся температурных диапазонах. Каждое значение, приведенное на графике, получено из интенсивности линии  $C_3$  в единичном масс-спектре и соответствующего ему мгновенного значения температуры, согласно формуле (2). На Рисунке 3.8 приведены значения, измеренные как при нагреве поверхности, так и при ее охлаждении, поскольку значения парциальных давлений не зависели от скорости роста или падения температуры. Таким образом, можно заключить, что в широком диапазоне температур значения относительных парциальных давлений компонентов пара зависят только от температуры. Как видно из рисунка 3.8 в диапазоне температур от 3450 до 4350 К, который соответствует изменению давлению на три порядка, сохраняется линейность графика парциального давления  $C_3$  в координатах Аррениуса. Аналогичная зависимость наблюдалась также и для других основных компонентов пара –  $C_1$  и  $C_2$ . При низких температурах - около 3450 К - длина свободного пробега составляет порядка 5 мм, что значительно больше характерного размера пятна нагрева (около 500 мкм) и можно уверенно утверждать, что режим испарения Ленгмюровский. В то же время сохранение линейной зависимости логарифма давления от обратной температуры (Рисунок 3.8) вплоть до температуры 4350 К, свидетельствует о том, что один режим испарения подобный Ленгмюровскому, по-видимому, сохраняется во всем исследуемом температурном диапазоне.

При температурах свыше 4350 К наблюдался эффект насыщения: интенсивности линий компонентов пара в масс-спектре переставали увеличиваться, несмотря на рост температуры из-за экранирования поверхности паровым облаком. При этом в работе [39] эффект насыщения наблюдался при температуре около 4100 К, то есть оптимизация условий эксперимента позволила более чем на 250 К расширить температурный диапазон, в котором поддерживается свободномолекулярный режим испарения.

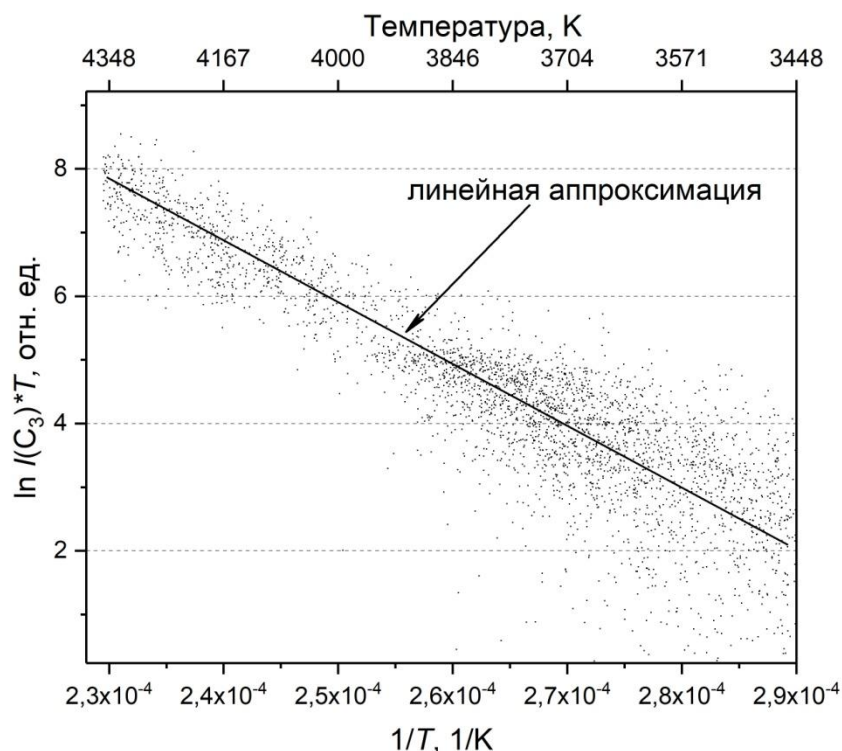


Рисунок 3.8. Парциальное давление молекулы  $C_3$  в паре над базисной плоскостью пирографита.

Энтальпии сублимации компонентов пара рассчитывались из углов наклона графиков парциальных давлений в Аррениусовских координатах, согласно формуле (19). Рассчитанные значения (см. таблицу 3.4) находятся в хорошем соответствии со значениями из термодинамических баз данных [14,32] и измеренными экспериментально в работе [39].

Таблица 3.4 - Энтальпии сублимации компонентов пара углерода.

Компонента пара	$C_1$	$C_2$	$C_3$
Измеренные значения	$680 \pm 93$	$653 \pm 95$	$829 \pm 67$
Pflieger и соавторы [39]	$775 \pm 89$	$708 \pm 67$	$879 \pm 73$
ИВТАНТЕРМО T = 3900 K [14]	705.6	798.5	774.0
Leider и соавторы [32]	710.1	824.8	834.0

Анизотропия свойств углерода проявляется, в том числе, в большом отличии коэффициентов испарения для базисной и призматической плоскостей, как было показано в работе [51] (таблица 3.2). Поскольку, при лазерном испарении в настоящем исследовании (как и в похожих работах [7,39]) предполагается, что режим испарения квази-Ленгмюровский, то зависимость молекулярного состава пара от ориентации поверхности кристалла графита должна быть заметной. Для проверки этого предположения был проведен сравнительный анализ испарения с разных плоскостей пиролитического графита. Парциальные давления основных компонентов пара ( $C_1$  и  $C_2$ ) измерялись в идентичных экспериментальных условиях (температура, энергия ионизирующих электронов и чувствительность детектора масс-спектрометра). На рисунках 3.9 и 3.10 приведены значения давлений после двух операций усреднения. Сначала значения, измеренные в отдельных экспериментах, усреднялись в температурных интервалах в 10 К с центрами в обозначенных на графиках точках. Затем рассчитанные таким образом средние значения для каждого выстрела дополнительно усреднялись по 10-15 экспериментам.

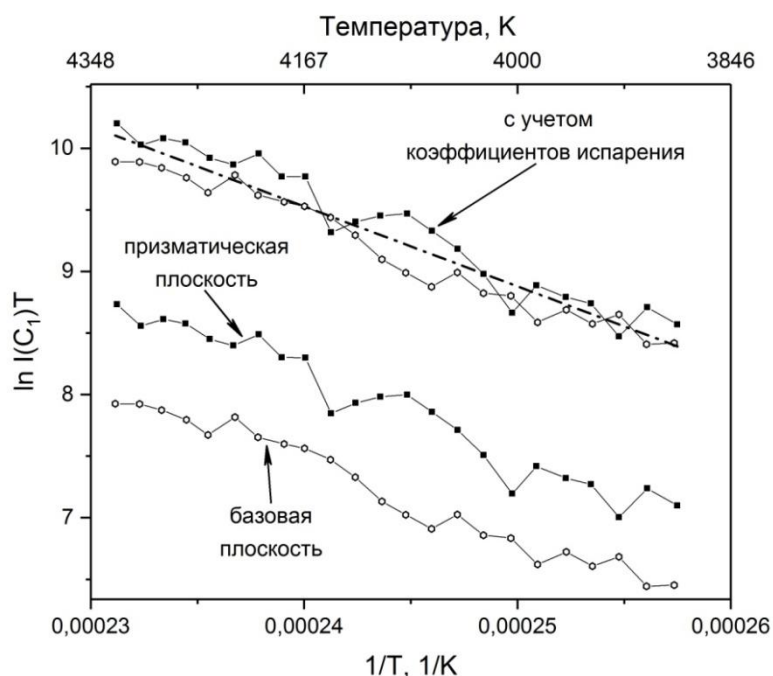


Рисунок 3.9. Парциальное давление компоненты  $C_1$  в паре над призматической и базисной плоскостями пирографита.



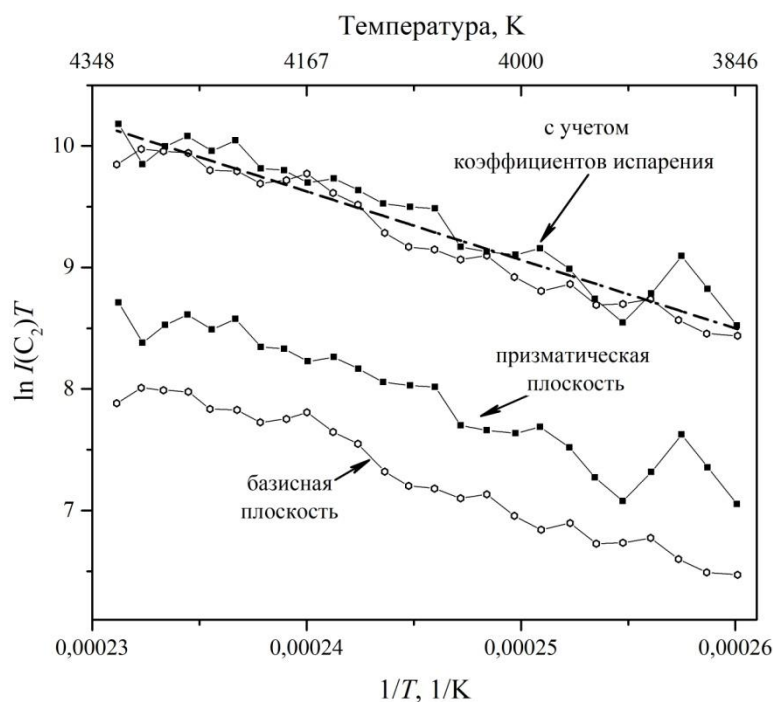


Рисунок 3.10. Парциальное давление компоненты  $C_2$  в паре над призматической и базисной плоскостями пирографита.

Как видно из рисунков 3.8. и 3.9. испарение компонентов  $C_1$  и  $C_2$  идет интенсивнее с призматической плоскости. Наблюдаемое отличие относительных парциальных давлений над разными плоскостями пирографита может быть объяснено только разными коэффициентами испарения. Поэтому величины давлений были скорректированы согласно формуле (4). Корректировка выполнялась с помощью значений коэффициентов испарения из работы [51], поскольку только в этой работе они были определены как для призматической, так и для базисной плоскостей пирографита. При этом предполагалось, что коэффициенты испарения, измеренные в [51] при 2500 К, сохраняют свои значения вплоть до 4350 К - максимальной температуры, достигаемой в эксперименте. Скорректированные значения относительных парциальных давлений  $C_1$  и  $C_2$ , приведенные на Рисунках 3.9 и 3.10, хорошо совпадают для обеих плоскостей пиролитического графита. Заметной разницы значений относительного парциального давления молекулы  $C_3$  при испарении базисной и призматической плоскостей пирографита не наблюдалось, что ожидаемо, поскольку коэффициенты испарения этой молекулы

для обеих плоскостей, согласно [51], близки по значению. Обозначенное совпадение значений относительных парциальных давлений основных компонентов пара служит дополнительным доказательством заключения о том, что режим испарения, наблюдаемый в эксперименте, квази-Ленгмюровский. С другой стороны, можно сделать вывод о том, что коэффициенты испарения компонент пара пирографита, измеренные в [51] при температуре 2500 К, по-видимому, остаются неизменными вплоть до температуры 4350 К.

### 3.3.3 Относительные давления в паре

Относительные давления в паре углерода рассчитывались согласно формуле (15), преобразованной к виду, рекомендованному Meyer et. al. в [63] с учетом Ленгмюровского режима испарения:

$$\frac{p(C_n)}{p(C_1)} = \frac{\alpha(C_1)}{\alpha(C_n)} * \frac{I(C_n)}{I(C_1)} * \frac{\sigma_m(C_1)}{\sigma_m(C_n)} * \frac{\Delta E(C_1)}{\Delta E(C_n)} * \frac{\gamma(C_1)}{\gamma(C_n)} * \frac{\beta(C_1)}{\beta(C_n)} \quad (20)$$

где  $\alpha(C_i)$  - коэффициент испарения компоненты  $C_i$ ,  $\sigma_m$  - максимальные сечения ионизации,  $\Delta E(C_i) = E_{el} - E(C_i)$  ( $E_{el}$  - энергия ионизирующих электронов,  $E(C_i)$  - потенциал ионизации для частицы  $C_i$ ),  $\gamma$  - коэффициент вторичной эмиссии на катоде детектора.

Отношение максимальных сечений ионизации рассчитаны согласно формуле, рекомендованной в работе [53]:

$$\frac{\sigma_m(C_1)}{\sigma_m(C_n)} = 1,5^{-n/2} \quad (n > 2) \quad (21)$$

где  $\sigma_m(C_n)$  - максимальное сечение ионизации компоненты  $C_n$ .

Поправочный множитель для расчета относительных сечений ионизации рассчитывался согласно формуле из [53]:

$$\frac{\Delta E(C_1)}{\Delta E(C_n)} = \frac{E - AP(C_1)}{E - AP(C_n)} \quad (22)$$

где  $E$  - энергия ионизирующих электронов,  $AP(C_n)$  - потенциал ионизации молекулы  $C_n$ , взятые из работы [22]:  $AP(C_1) = 11,3$  эВ,  $AP(C_2) = 12,0$  эВ,  $AP(C_3) = 12,6$  эВ,  $AP(C_4) = 12,6$  эВ,  $AP(C_5) = 12,5$  эВ.

Значения относительных давлений  $p(C_2)/p(C_1)$ ,  $p(C_3)/p(C_1)$ , приведенные на рисунках 3.11. и 3.12, есть результат усреднения результатов отдельных экспериментов в температурных интервалах шириной в 50 К, с центрами в указанных температурах. Полученные таким образом значения дополнительно усреднялись по нескольким экспериментам (около 10-20 в каждом температурном интервале). Поскольку значения относительных давлений в паре над базисной и призматической плоскостями пирографита были близки, то приведены только значения, усредненные по результатам измерений для обеих плоскостей. На рисунках 3.11 и 3.12 также приведены экспериментальные значения, полученные в работе [7], а также результаты термодинамических расчетов ([32] и [14]). Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с результатами Pflieger и соавторов. Однако наблюдается расхождение с результатами термодинамических расчетов ([14,32]), хотя главный тренд сохраняется. Данная разница может объясняться тем, что в термодинамических расчетах использованы низкотемпературные данные ( $T < 2700$  К) и при экстраполяции в область температур свыше 4000 К может возникать существенная ошибка. С другой стороны, в настоящей работе наблюдалось падение отношения  $p(C_1)/p(C_2)$  с температурой, как и в работе [7], что противоречит данным термодинамических расчетов для равновесного испарения.

Поскольку величина интенсивности молекулы  $C_5$  в паре была достаточно низкой из-за низкого коэффициента испарения (0,0052 из [39]) невозможно произвести измерение отношения  $p(C_1)/p(C_5)$  во всем температурном диапазоне с достаточной точностью. Среднее значение отношения при температуре 4325 К составило  $4,4 \pm 1,0$  для базисной плоскости пирографита, и  $6,0 \pm 1,2$  для призматической плоскости.

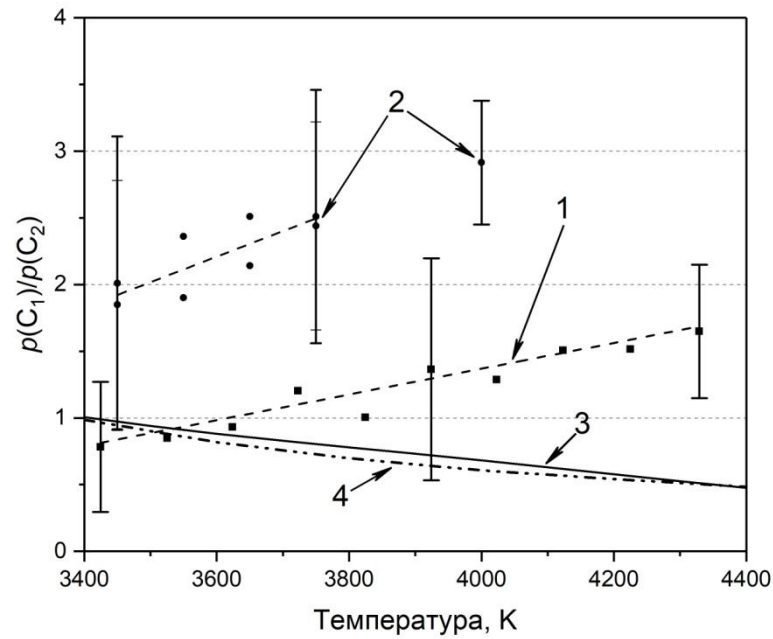


Рисунок 3.11. Отношение давлений  $p(C_1)/p(C_2)$  при разных температурах: 1 - измеренное в настоящей работе, 2 - экспериментально полученное в [7,39], 3 - значения из ИВТАНТЕРМО, 4 - данные термодинамических расчетов из [32]).

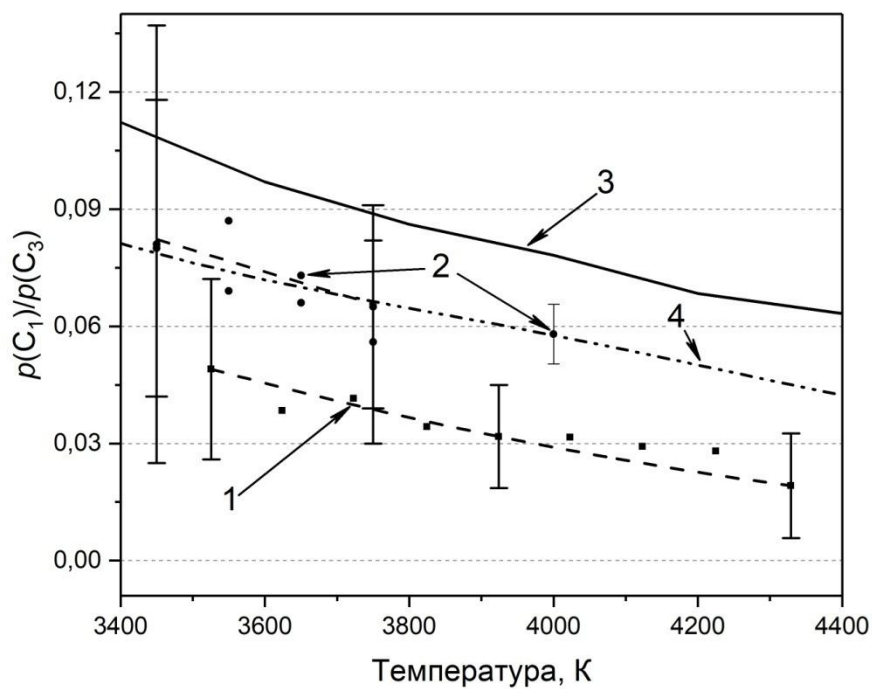


Рисунок 3.12. Отношение давлений  $p(C_1)/p(C_3)$  при разных температурах: 1 - измеренное в настоящей работе, 2 - экспериментально полученное в [7,39], 3 - значения из ИВТАНТЕРМО, 4 - данные термодинамических расчетов из [32]).

### 3.4 Выводы к главе 3

1. С помощью модифицированного экспериментального метода лазерного нагрева удалось реализовать контролируемые условия испарения пирографита в режиме испарения до температуры 4350 К, что на 250 К больше, чем максимальная температура, достигнутая в предыдущих исследованиях. При этом исследовано испарение в широком диапазоне температур, соответствующем изменению величины общего давления пара более чем на два порядка.

2. Впервые проведено сравнительное исследование испарения базисной и призматической плоскостей пирографита при температурах существенно превышающих 3300 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что коэффициенты испарения отдельных компонентов пара над базисной и призматической плоскостями пирографита остаются постоянными в широком температурном диапазоне от 2500 до 4350 К.

3. Установлено, что режим испарения, реализуемый в эксперименте, квази-Ленгмюровский, что следует из сохранения Аррениусовской зависимости парциальных давлений компонентов пара от температуры в широком диапазоне температур от 3450 до 4350 К при адекватных значениях энтальпий испарения соответствующих компонент пара. Наличие квази-Ленгмюровского режима испарения подтверждают и результаты сравнения испарения обеих плоскостей пирографита, существенная разница в испарении которых может быть разумно объяснена только с привлечением коэффициентов испарения, измеренных ранее для Ленгмюровского режима.

4. Значения энтальпий сублимаций и относительных давлений, измеренных в температурном диапазоне от 3450 до 4350 К, находятся в хорошем соответствии с результатами других экспериментальных работ. Однако относительное давление  $p(C_2)/p(C_1)$  падает с температурой, что противоречит данным термодинамических расчетов.

## Глава 4 Исследование испарения карбидов циркония и гафния

### 4.1 Литературные данные об испарении карбидов циркония и гафния

Карбиды переходных металлов IV подгруппы (циркония, гафния, титана) – сверхтугоплавкие керамики (УНТС - ultra high temperature ceramics), обладающие кристаллической решеткой по типу NaCl. Важнейшей их особенностью является комбинация, с одной стороны, высоких температур плавления, твердости и прочности, с другой стороны, высоких значений электро- и теплопроводности. Физические свойства карбида циркония довольно подробно изучены при низких температурах (менее 3000 К) и описаны в ряде обзоров [64,65]. На рисунке 4.1. изображена фазовая диаграмма карбида циркония, рассчитанная Guillermet [66] с экспериментально измеренными температурами фазовых переходов из работ [67,68]. На приведенной диаграмме область гомогенности лежит между составами с мольной долей углерода от 37,5 до 49,5%, а монокарбид с составом около  $ZrC_{0,85}$  плавится конгруэнтно при температуре около 3845 К. Температура эвтектики для состава  $ZrC+C$  определена достаточно хорошо и составляет около 3155 К [69].

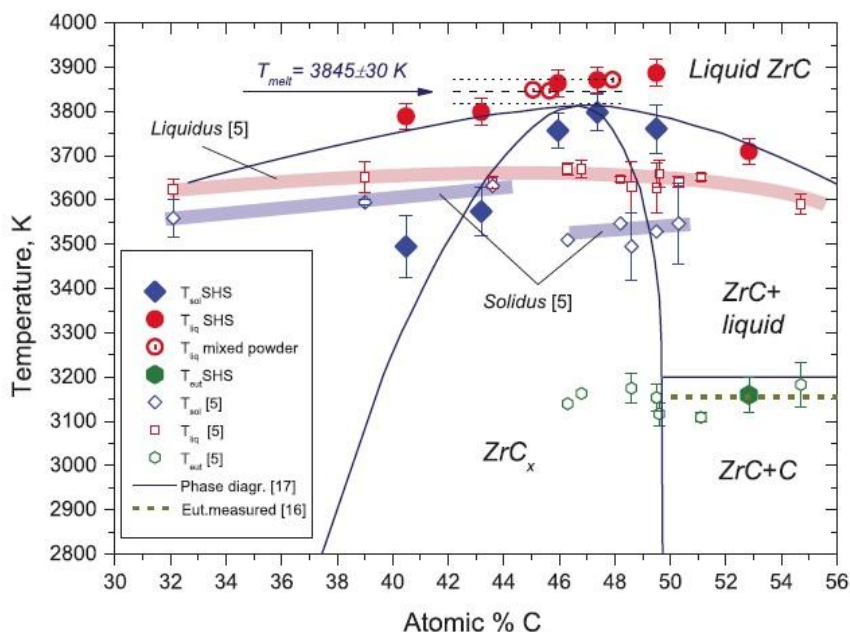


Рисунок 4.1. Фазовая диаграмма Zr-C из работы [67].

Фазовая диаграмма системы Hf-C, рассчитанная Bittermann и Rogl [70] с экспериментальными данными из [67], приведена на рисунке 4.2. Как и карбид циркония, карбид гафния обладает широкой областью гомогенности, но при этом имеет существенно более высокую максимальную температуру плавления – около 4255 К, по данным из работы [67].

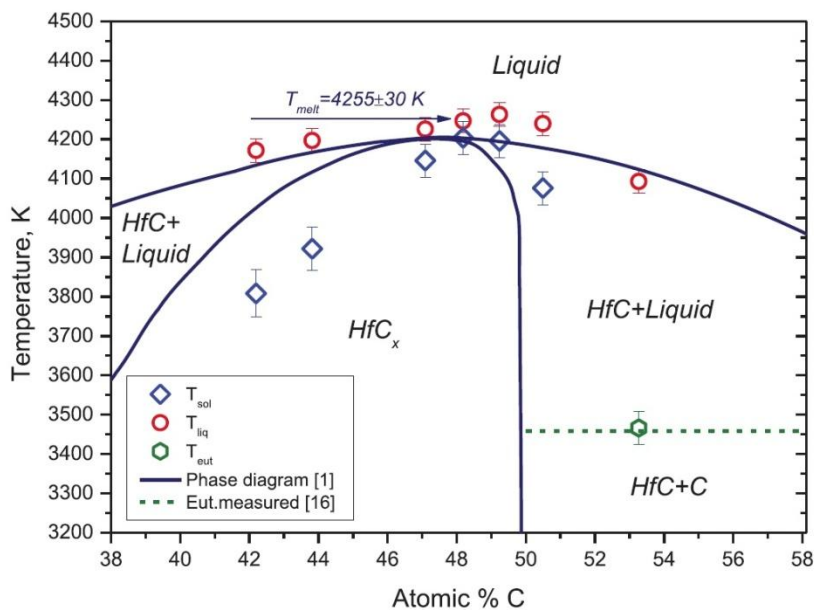


Рисунок 4.2. Фазовая диаграмма Hf-C из работы [71].

Существующие на данный момент результаты по испарению карбидов циркония и гафния получены исключительно с использованием стационарных методов нагрева до температуры 3400 К. В экспериментах с эффузионной ячейкой Кнудсена исследовался состав пара при равновесии карбида с углеродом [72,73], за исключением работы [74]. В экспериментах по Ленгмюровскому испарению [16,72,75] авторы определяли конгруэнтно испаряющиеся составы карбидов, то есть такие составы, у которых не меняется отношение углерода и металла при переходе из конденсированной фазы в пар.

В работе [72] процессы испарения  $ZrC_x$  с  $C/Zr = 0,88 - 0,96$  исследовались в температурном диапазоне от 2620 до 2747 К при испарении со свободной поверхности и из графитовой ячейки Кнудсена. Пары циркония, вылетающие из

ячейки Кнудсена, осаждались на танталовые чашки, располагаемые над эффузионным отверстием. Количество осажденного циркония определялось спектрофотометрическим методом. Эксперименты с Ленгмюровским испарением карбида циркония включали по три цикла нагрева каждого из двух образцов при температуре в диапазоне от 2641 до 2747 К, а также дополнительных экспериментов для определения зависимости состава от процента испарившейся массы образца. На основании измеренных значений параметра решетки в приповерхностной области и внутри образца после эксперимента было принято, что состав на поверхности стехиометрический, а внутри образца – нет. Следовательно, происходит неконгруэнтное испарение. Результат оценки усредненного состава паров по массе – 90% Zr и 10% C<sub>1</sub>, то есть с поверхности испаряется преимущественно цирконий. Поправки на испарение молекул C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> не делались, так как автор предполагает, что на них приходится менее 4% от общей массы испарившегося углерода. Результаты, полученные методами Кнудсена и Ленгмюра, находятся в хорошем соответствии, из чего автор [72] делает вывод, что количество молекулярного карбида циркония в паре пренебрежительно мало, то есть испарение происходит преимущественно через диссоциацию на атомы C и Zr с коэффициентами испарения близкими или равными единице.

Старостина и соавторы [76] проводили исследование испарения карбида циркония из танталовой ячейки Кнудсена. Анализ состава паров выполнялся с помощью магнитного секторного масс-спектрометра. При испарении чистого карбида циркония при 2000 К авторам удалось детектировать только атомы циркония Zr. При загрузке в ячейку смеси карбида циркония и графита и нагревании ее до 2360 К в масс-спектре регистрировались компоненты Zr, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, ZrC<sub>2</sub>. Отношение атомов углерода и циркония в паре составило  $N(C)/N(Zr) = 113$ .

В работе Фесенко и Болгар [20] исследовалось испарение карбидов титана, циркония, гафния, ниобия и тантала методом Ленгмюра в диапазоне 2800-3400 К. По изменению веса определялась скорость испарения образцов. На основании рентгеновского анализа измерялось исходное отношение углерода и металла в



образцах, а также устанавливался состав приповерхностного слоя после испарения. Периоды решетки карбидов гафния и тантала практически не менялись при испарении вплоть до 6 % от начальной массы. Также было установлено, что испарение этих карбидов происходило с постоянной скоростью при фиксированной температуре. Исходя из этих фактов, авторы делают вывод о том, что состав карбидов циркония и гафния при длительном испарении меняется незначительно, а конгруэнтно испаряющийся состав близок к стехиометрическому. Данный вывод, однако, противоречит результатам работ [16,75], согласно которым конгруэнтно испаряющийся состав для карбида циркония находится около  $ZrC_{0,85}$  (рисунок 4.3). То, что авторы не наблюдают сильного отклонения состава от стехиометрического при испарении возможно обусловлено достаточно малым временем испарения образца (до 3 часов по сравнению с 8 часами в работе [75]). По скоростям испарения авторы [20] рассчитывают полное давление, рассматривая два случая. В первом предполагалось, что в паре карбида, как и паре углерода могут присутствовать молекулы  $C_3$ , во втором случае – что в паре углерод содержится только в виде атомов. Равновесное давление оценивалось из литературных данных об энтальпии и энтропии сублимации. Сравнивая равновесные значения давления с измеренными, авторы делают вывод, что в паре молекула  $C_3$  отсутствует или доля ее незначительна. Рассчитанные коэффициенты испарения над карбидами циркония и гафния составили около 0,2 и 0,25, соответственно.

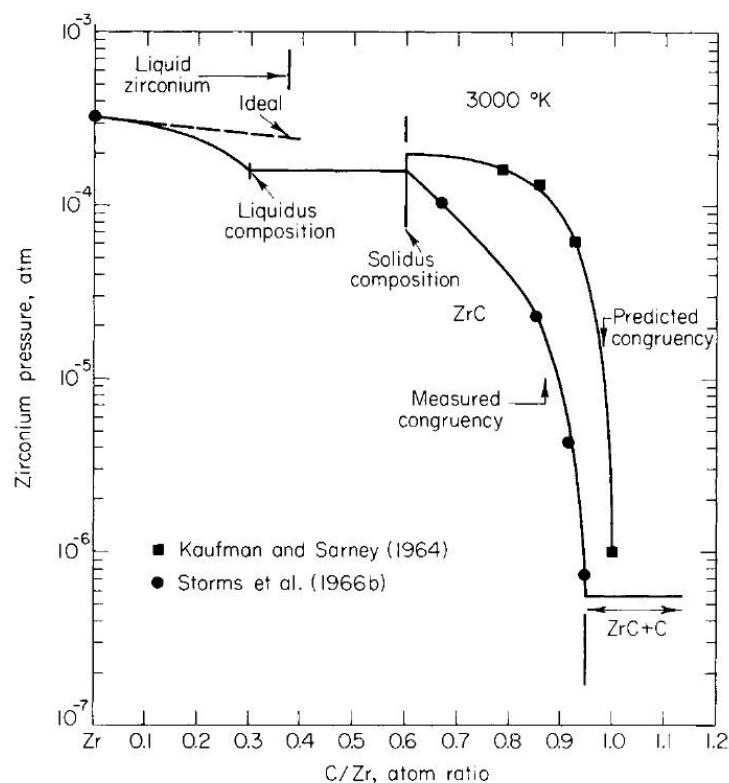


Рисунок 4.3. Парциальное давление атомарного циркония в паре над карбидом циркония с разным отношением C/Zr при 3000 К[16].

В работе [74] был проведен масс-спектрометрический анализ паров карбида циркония с массовым содержанием С 9,4-11,5% ( $ZrC_{0,78}$ - $ZrC_{0,95}$ ), испаряемого в вольфрамовой ячейке Кнудсена в температурном диапазоне 2000-2900 К. В парах были обнаружены  $Zr$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , ионы  $ZrC^+$  не детектировались. В работе не приводятся значения парциальных давлений паров компонент.

Зависимость конгруэнтно испаряющегося состава карбида циркония от температуры подробно исследуется в работе [75]. Анализируемые образцы  $ZrC_x$  ( $x = 0,74$ - $0,96$ ) имели состав, лежащий в области гомогенности. Образцы подвергались нагреву путем пропускания тока через них в течение нескольких часов (до 8 часов). Рентгеноструктурный, металлографический и химический анализы показали, что отношение углерода и циркония в образце ( $x = C/Zr$ ), испаряющегося конгруэнтно, подчиняется следующей температурной зависимости:

$$\log(1 - x) = -0,1696 - \frac{1633}{T} \quad (23)$$

где,  $x$  - отношение атомов углерода и циркония в образце.

Технический отчёт [73] посвящен подробному исследованию равновесного испарения ряда карбидов металлов подгруппы IVb, в том числе карбида циркония в диапазоне температур 2670-3000 К. Авторы приводят характерные значения парциальных давлений  $C_1$ - $C_5$ , Zr,  $ZrC_2$ ,  $ZrC_4$ . Следует отметить, что в работе исследуется испарение механической смеси свободного углерода и стехиометрического карбида.

В справочнике Куликова по термодинамике карбидов и нитридов [77] приводятся результаты термодинамических расчетов состава газовой фазы в температурном диапазоне 1000-5000 К на основании данных из термодинамических таблиц [14,78]. В работе рассчитан состав газовой фазы в случае испарения систем  $ZrC$ -C,  $ZrC$ -Zr и составов, лежащих в области гомогенности. Стоит отметить, что автор рассматривает наличие в газовой фазе только компонентов  $C_1$ - $C_3$ ,  $ZrC$  и Zr, хотя по данным других работ [72,73,76], в паре присутствуют также и молекулы  $ZrC_2$  и  $ZrC_4$ , а молекула  $ZrC$ , наоборот отсутствует. Составы, конгруэнтно испаряющиеся в вакууме, по данным из [77] –  $ZrC_{0,873}$  и  $ZrC_{0,808}$  для температур 2000 и 3000 К, соответственно.

Wallace и Butt в обзоре [79] анализируют данные по испарению карбидов переходных металлов IV и V подгрупп с целью определения конгруэнтно испаряющегося состава в случае равновесия между паром и твердой фазой. На рисунке 4.4 приведены рассчитанные температурные зависимости отношения атомов у конгруэнтно испаряющихся составов: для карбидов циркония и гафния эти составы близки при температурах около 3400 К.

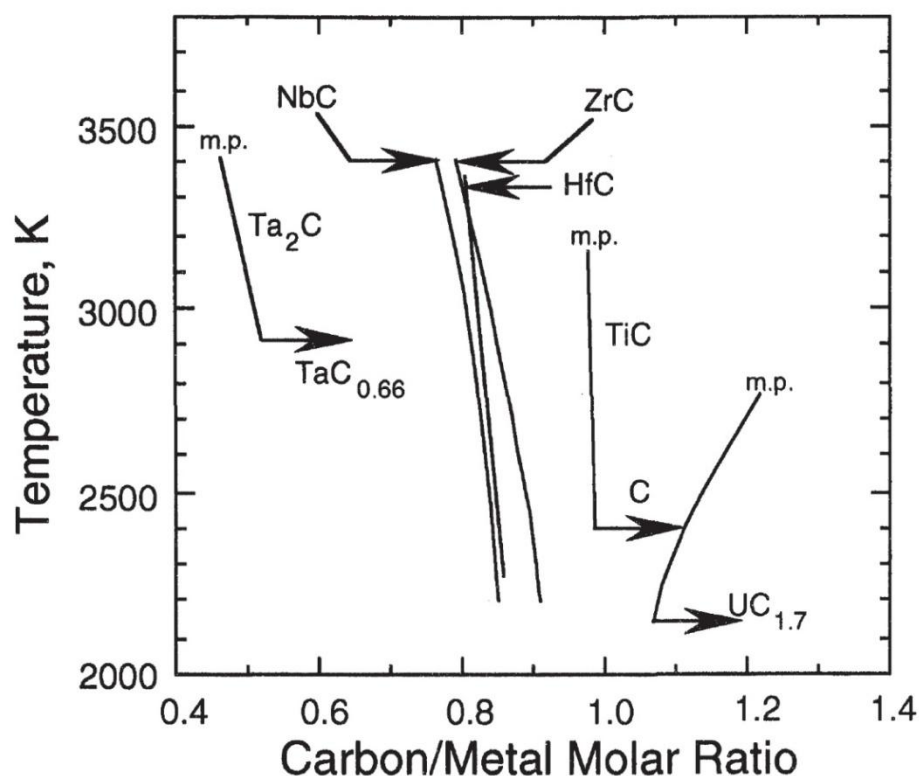


Рисунок 4.4. Отношение углерода и металла у конгруэнтно испаряющихся составах  $ZrC_x$  и  $HfC_x$  по данным из работы [79].

Несмотря на относительно активное применение лазерного нагрева в высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения ряда веществ (см. главу 1), в том числе тугоплавких, какого-либо подробного исследования испарения карбида циркония с применением этой техники не выполнялось. Работа Майера и соавторов [63] – единственная, в которой проводилось исследование лазерного испарения тугоплавких карбидов с помощью лазерных импульсов разной длительности (800 мкс и 25 нс). Однако в этой работе был выполнен только качественный анализ состава паров, что не позволяет проводить сравнение полученных данных с результатами стационарных исследований.

Из представленного обзора, можно заключить, что испарение карбидов циркония и гафния изучено традиционными методами ВТМС при температурах, не превышающих 3500 К. Лишь в некоторых работах ([73,74,76]) выполнялся детальный масс-спектрометрический анализ состава паров карбидов циркония и

гафния. Показано, что молекулярный состав пара этих карбидов довольно сложный: помимо атомов углерода и металла, в нем содержатся молекулы  $C_2$  и  $C_3$ , а также молекулы  $MeC_2$ ,  $MeC_4$  ( $Me = Zr$  или  $Hf$ ). Поскольку исследовались стехиометрические составы или составы с избытком углерода, нельзя сделать однозначный вывод о происхождении молекул  $C_2$  и  $C_3$  в паре, поскольку они могут испаряться из примеси углерода в конденсированной фазе. Конгруэнтно испаряющийся состав конденсированной фазы карбидов гафния и циркония, установленный в экспериментальных и теоретических работах [75,77,79], лежит вблизи состава с отношением  $C/Me = 0,85$  ( $Me - Zr$  или  $Hf$ ) при температуре около 3000 К. Результаты, полученные к настоящему моменту, не дают точного представления о составе паровой фазы над карбидами циркония и гафния с составами, лежащими в области гомогенности. Помимо этого отсутствуют данные об испарении жидкой фазы.

## 4.2 Описание эксперимента

В настоящей работе для исследования испарения карбидов циркония и гафния предлагается метод нагрева лазерными импульсами миллисекундной длительности, поскольку с его помощью могут быть достигнуты достаточно высокие температуры – свыше 4000 К, то есть в области потенциального применения этих веществ. Помимо этого применение времяпролетной масс-спектрометрии позволит проанализировать полный состав пара и влияние на него условий испарения: состава конденсированной фазы карбида, темпа нагрева и т.д.

### 4.2.1 Приготовление и анализ образцов $ZrC_x$ и $HfC_x$

Для синтеза<sup>1</sup> образцов использовались следующие реактивы: порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР (ТУ 95259-99ЛУ) и ацетиленовая сажа (Alfa Aesar). Порошок карбида циркония готовился методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из исходных порошков металлов и ацетиленовой

---

<sup>1</sup> Работы по приготовлению и анализу образцов выполнялись Петуховым Сергеем Владимировичем, ведущим инженером лаборатории 1.5 ОИВТ РАН

сажи. Синтез карбидов проходил при температуре 1400 °С в среде аргона. Затем газ откачивался и синтезированные карбиды выдерживались при 2000 °С в течение 1 часа в вакууме. Помол синтезированного карбида проходил в планетарной мельнице со стальными барабаном и мелющими телами. После этого измельченный карбид отмывался от намола железа соляной кислотой. Спекание спрессованных образцов карбидов проходило при 2200 °С в течение 1 часа в среде аргона. Содержание основных примесей в образцах азота и кислорода определялось методом восстановительного плавления<sup>2</sup>. Результаты измерения состава исследуемых образцов приведены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав образцов

C/Me (Me = Zr, Hf)	N, масс %	O, масс %
ZrC <sub>0,68 ± 0,03</sub>	0,2	2,1
ZrC <sub>0,84 ± 0,03</sub>	0,7	0,3
ZrC <sub>0,98 ± 0,03</sub>	0,4	0,3
HfC <sub>0,86 ± 0,03</sub>	0,03	0,4

В предварительных экспериментах было обнаружено, что в ходе лазерного нагрева поверхности спеченных образцов карбидов, происходят резкие колебания значения яркостной температуры, регистрируемой пирометром. Данный эффект возникает из-за недостаточно высокой плотности образцов керамики и препятствует измерению поверхностной температуры с адекватной точностью. Для увеличения плотности образцов в области поверхности, с которой исследуется испарение, часть поверхности была переплавлена лазерным импульсом длительностью около 1 с в среде аргона.

---

<sup>2</sup> Анализ примесного состава образцов выполнялся в ЦНИИТМАШ, на элементном анализаторе ONH-2000 по методу восстановительного плавления

Для определения<sup>3</sup> спектральной излучательной способности поверхности и ее температуры применялся метод многоканальной (или полихроматической) пирометрии, представленный в работах [67,80], а соответствующий теоретический анализ возможной погрешности проведен в [81]. Измерения проводились с помощью 256-канального пирометра в диапазоне длин волн 425-960 нм. Вычисление излучательной способности и истинной температуры проводилось с помощью многопараметрической нелинейной подгонки измеренной спектральной интенсивности  $I(\lambda, T)$ , равной произведению функции Планка –  $P(\lambda, T)$  и излучательной способности:

$$I(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot P(\lambda, T) \quad (24)$$

Излучательная способность для каждого измеренного спектра  $i$  при температуре  $T_i$  описывалась, при этом, как двухпараметрическая функция длины волны:

$$\varepsilon(\lambda, T_i) = a_i + b_i \lambda \quad (25)$$

Таким образом, в ходе нелинейной подгонки измеренного спектра определялись три параметра:  $T_i$ ,  $a_i$  и  $b_i$ , то есть значения истинной температуры и функции излучательной способности в выбранном приближении (Рисунок 4.5).

Измеренные значения спектральной излучательной способности на длине волны 905 нм приведены в таблице 4.2 для разных стехиометрических составов исследуемых карбидов.

Относительная ошибка определения температуры, рассчитанная согласно формуле (14) составляла 2,5 %, для обоих карбидов. Основной вклад в ошибку измерения температуры вносила погрешность определения излучательной способности, составляющая около 5%.

---

<sup>3</sup> Работы выполнялись Фаляховым Тимерханом Маратовичем, ведущим инженером лаборатории 1.5 ОИВТ РАН

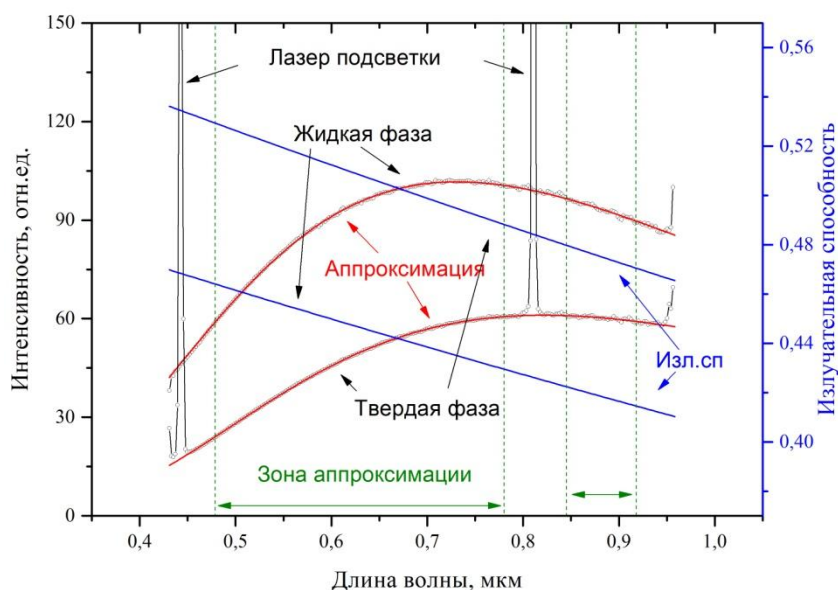


Рисунок 4.5. Спектры теплового излучения поверхности карбида циркония.

Таблица 4.2 - Излучательная способность карбидов

Стехиометрический состав	$\epsilon(905 \text{ нм})$ , твердая фаза	$\epsilon(905 \text{ нм})$ , жидкая фаза
ZrC <sub>0,72</sub>	0,50 ± 0,06	0,41 ± 0,02
ZrC <sub>0,84</sub>	0,52 ± 0,03	0,38 ± 0,02
ZrC <sub>0,98</sub>	0,50 ± 0,06	0,43 ± 0,02
HfC <sub>0,86</sub>	0,415 ± 0,2	0,415 ± 0,2

#### 4.2.2 Термограммы нагрева

Форма импульса лазера была оптимизирована таким образом, чтобы обеспечить рост температуры в области максимума со скоростью около  $10^5$  К/с. Такая скорость нагрева позволяет избежать разрушения образца и при этом снять около 40 спектров за промежуток времени, в течение которого температура меняется на 100 К. На Рисунках 4.6 и 4.7 приведены характерные формы лазерных импульсов и термограммы нагрева карбида циркония и карбида гафния, соответственно. По каждой точке образцов карбидов производилось до 4 последовательных выстрелов, при этом наблюдалась хорошая воспроизводимость



характерных особенностей термограммы (максимальная температура, температуры фазовых переходов) во всех выстрелах. На термограммах нагрева карбида циркония (Рисунок 4.6.) хорошо заметны точки начала кристаллизации. На термограмме на стадии нагрева наблюдается падение яркостной температуры, связанное с резким изменением излучательной способности (около 0,2, см. таблицу 4.2) при плавлении карбида. Небольшой скачок яркостной температуры на стадии охлаждения также объясняется изменением излучательной способности. При расчете истинной температуры значения излучательной способности для твердой и для жидкой фаз, использовались соответственно при температурах ниже и выше области фазового перехода. Значения в промежуточной области для удобства аппроксимировались линейной функцией. Однако такой метод нахождения истинной температуры в окрестности фазового перехода не влияет на конечные результаты измерений, поскольку диапазон температур, в котором выполнялась аппроксимация, достаточно узкий.

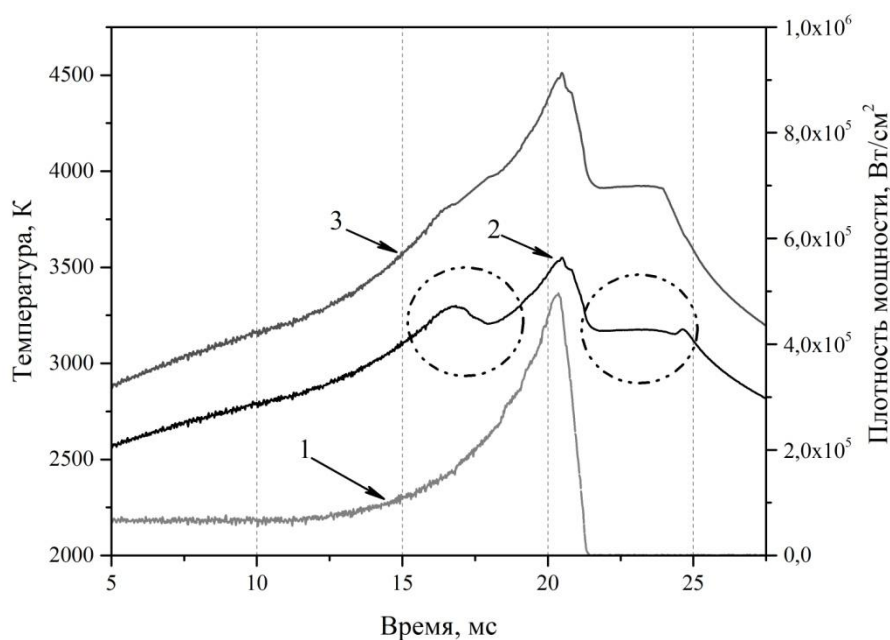


Рисунок 4.6. Карбид циркония  $ZrC_{0,84}$ : 1 - характерный импульс нагрева, 2 - яркостная температура, 3 - истинная температура; окружностями выделены области фазовых переходов.

На термограмме нагрева карбида гафния (рисунок 4.7) характерные особенности, связанные с фазовыми переходами, не наблюдались из-за более высокого темпа нагрева и отсутствия скачка излучательной способности при плавлении.

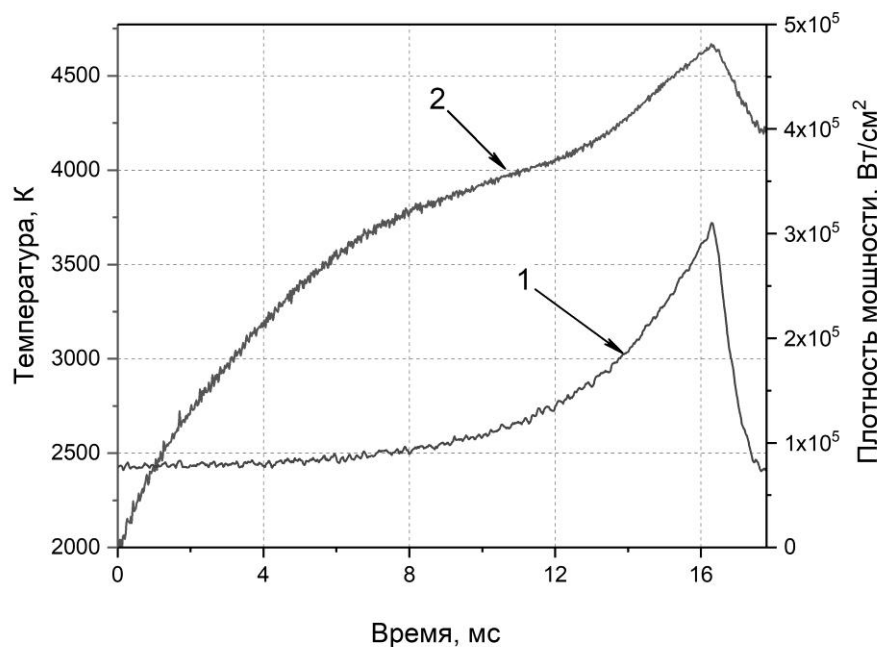


Рисунок 4.7. Карбид гафния  $\text{HfC}_{0,86}$ : 1 - характерный импульс нагрева, 2 - термограмма нагрева.

### 4.3 Экспериментальные результаты

#### 4.3.1 Масс-спектры паров

На рисунках 4.8 и 4.9 приведены характерные масс-спектры паров, каждый из которых измерен в единичном эксперименте при испарении  $\text{ZrC}_{0,84}$  и  $\text{HfC}_{0,86}$ , соответственно. Энергия ионизирующих электронов, использованная в эксперименте, составляла 20 эВ, что позволяло обеспечить достаточный уровень ионизации основных компонентов пара и при этом избежать фрагментации молекул. В масс-спектре карбида циркония были обнаружены следующие компоненты: атомарный углерод и изотопы циркония, а при температурах свыше 3850 К также детектировались молекулы  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{ZrC}_2$ . При температурах свыше 4100 К в паре карбида была впервые детектирована молекула  $\text{Zr}_2\text{C}$ . В то же время при испарении

карбида с составом  $ZrC_{0,72}$  молекулы  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $ZrC_2$  и  $Zr_2C$  в паре практически не детектировались. В масс-спектре карбида гафния были обнаружены  $C_1$ - $C_3$ , изотопы циркония, изотопы гафния и молекула  $HfC_2$ . Присутствие циркония в паре карбида гафния объясняется наличием малой примеси (менее 1%) циркония в исходном порошке гафния. Однако его наличие в паре хорошо заметно из-за большей летучести циркония, по сравнению с гафнием.

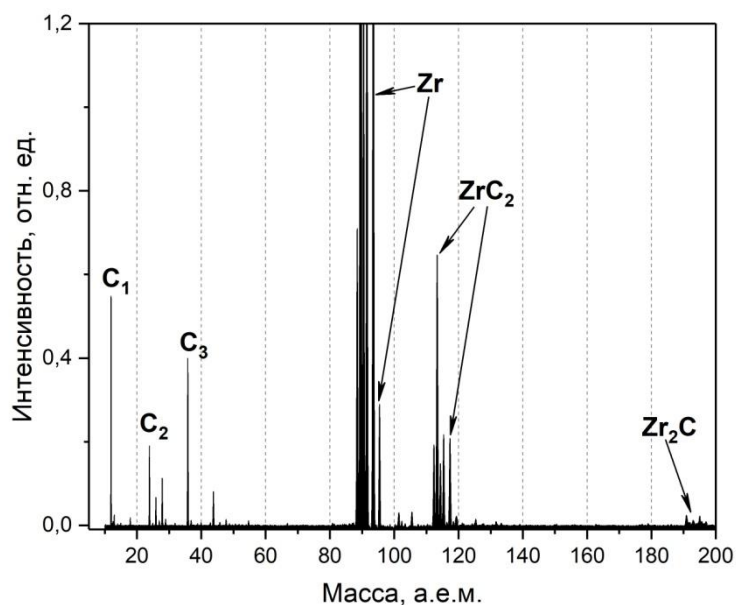


Рисунок 4.8. Характерный масс-спектр паров  $ZrC_{0,84}$ , усредненный в температурном диапазоне 4100 - 4200 К.

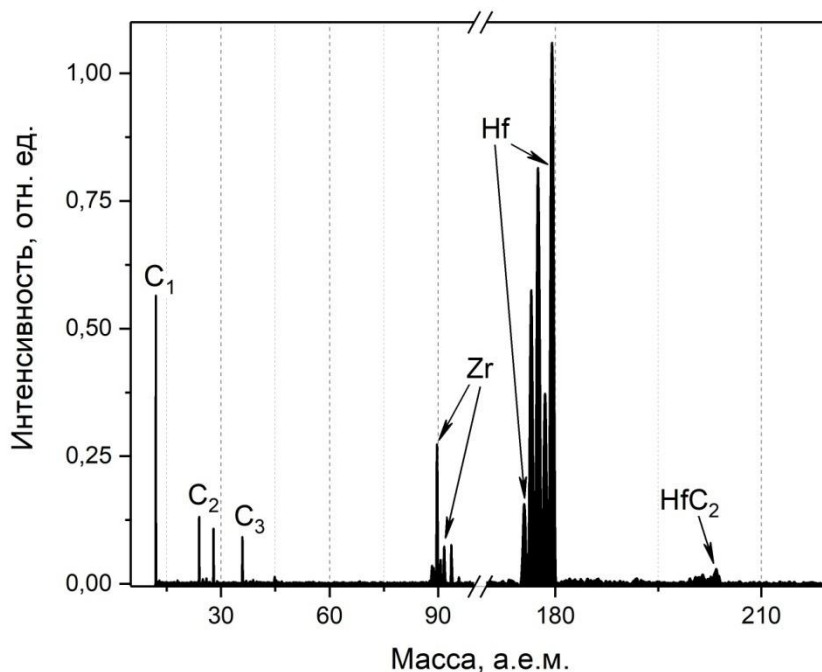


Рисунок 4.9. Характерный масс-спектр пара над  $\text{HfC}_{0,86}$ , усредненный в температурном диапазоне 4300 - 4500 К.

### 4.3.2 Относительные парциальные давления

Относительные парциальные давления компонентов пара рассчитывались согласно формуле (2). На рисунках 4.10 и 4.11 приведены характерные температурные зависимости относительных парциальных давлений циркония и гафния в паре над  $\text{ZrC}_{0,84}$  и  $\text{HfC}_{0,86}$ , каждая из которых была измерена в единичном цикле нагрева-охлаждения поверхности лазерным импульсом. Как видно из рисунков 4.10 и 4.11 парциальные давления основных компонент зависят только от температуры, а не от скорости нагрева или охлаждения поверхности. Это, наряду с линейным характером температурных зависимостей парциальных давлений, позволяет говорить о неизменности режима испарения во всем исследуемом температурном диапазоне. Более того, было обнаружено, что температурные зависимости парциальных давлений основных компонентов пара хорошо воспроизводятся в нескольких последовательных выстрелах, то есть также не зависят от состояния поверхности.

Энтальпии испарения компонентов пара, интенсивность которых в масс-спектрах была достаточно высокой, определялись на линейном участке температурной зависимости, согласно формуле (19). Рассчитанные значения для карбида циркония приведены в таблице 4.3. Рассчитанные значения энтальпии испарения компонентов пара карбида гафния  $\text{HfC}_{0,86}$  составили:  $\Delta H_{\text{исп}}(\text{Hf}) = 431 \pm 65$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{исп}}(\text{C}_1) = 631 \pm 79$  кДж/моль.

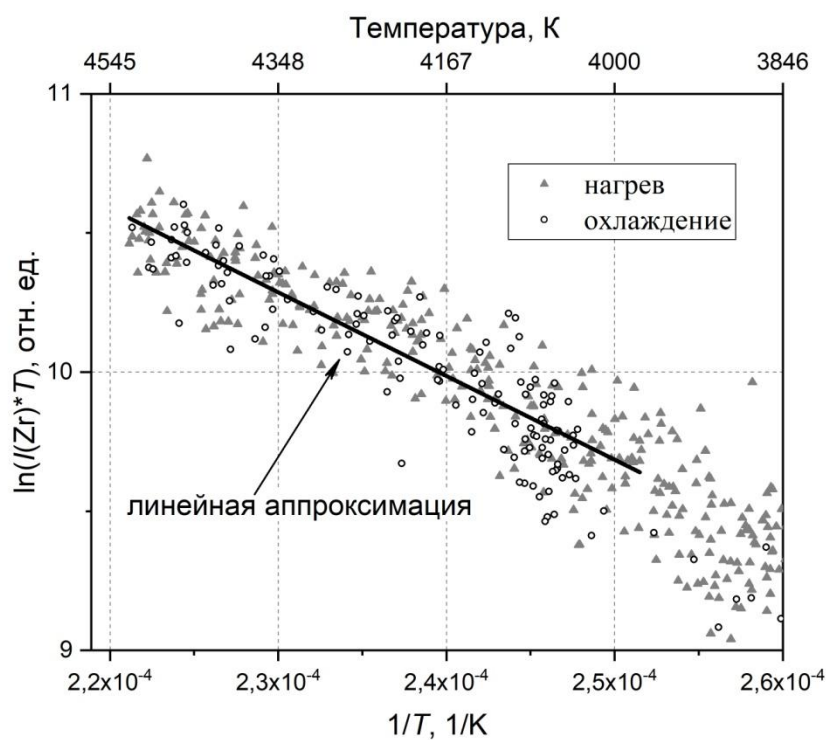


Рисунок 4.10. Относительное парциальное давление циркония в паре над  $ZrC_{0,84}$ .

Таблица 4.3 - Энтальпии испарения компонентов пара  $ZrC_x$

Состав	$\Delta H$ , кДж/(моль*К)	
	Zr	C
$ZrC_1$	$246 \pm 66$	$498 \pm 108$
$ZrC_{0,84}$	$231 \pm 22$	$677 \pm 154$
$ZrC_{0,72}$	$269 \pm 39$	$577 \pm 181$

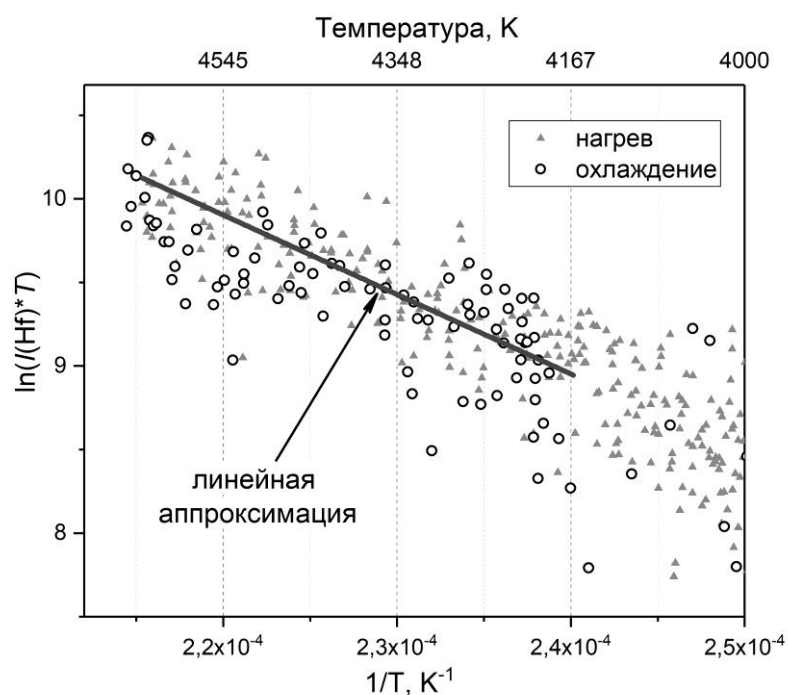


Рисунок 4.11. Относительное парциальное давление гафния в паре над  $\text{HfC}_{0,86}$

### 4.3.3 Отношение давлений компонентов в парах карбидов

Относительные давления компонентов пара карбида циркония рассчитывались согласно формуле (15). Для расчета отношений давлений компонентов брались интенсивности этих компонентов, усредненные в температурных интервалах в 100 К. Присутствие углеродных молекул  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  в паре может объясняться наличием свободного углерода в конденсированной фазе карбидов [82]. Однако рассчитанные при температуре около 4200 К отношения углеродных молекул (таблица 4.4.) далеки от отношений, полученных для углерода в том же режиме испарения. Данное сравнение позволяет сделать вывод о том, что присутствие компонентов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ , скорее всего не может быть объяснено испарением примеси свободного углерода. Доля молекулы  $\text{ZrC}_2$  в паре карбида циркония незначительна – менее 7% от общего давления пара (таблица 4.4).

Таблица 4.4 - Отношения давлений компонентов пара при температуре 4200 К.

Вещество	$p(C_1)/p(C_3)$	$p(C_2)/p(C_3)$	$p(MeC_2)/p(Me)$ Me = Zr, Hf
ZrC <sub>0,84</sub>	3,0 ± 0,7	1,0 ± 0,6	0,010 ± 0,005
ZrC <sub>0,98</sub>	3,1 ± 1,0	0,7 ± 0,3	0,10 ± 0,05
HfC <sub>0,86</sub>	6,4 ± 1,0	1,12 ± 1,0	0,05 ± 0,04
Графит, [83]	0,3	0,29	--

Поскольку концентрации компонентов в паре пропорциональны их давлениям, отношение атомов углерода и металла  $N(C)/N(Me)$  (Me = Zr, Hf) в паре можно рассчитать согласно уравнению:

$$\frac{N(C)}{N(Me)} = \frac{\sum_{i=1}^3 i * p(C_i) / p(Me) + 2 * p(MeC_2) / p(Me)}{1 + p(MeC_2) / p(Me)} \quad (26)$$

где  $p(C_i)/p(Me)$  ( $i = 1-3$ ),  $p(MeC_2)/p(Me)$  – относительные давления соответствующих компонентов пара, рассчитанные согласно формуле (15).

Отношения рассчитывались как с учётом только атомов углерода, так и с учетом всех углеродсодержащих компонентов ( $C_1-C_3$ ,  $ZrC_2$ ). Рассчитанные отношения для карбида циркония приведены на рисунках 4.12 и 4.13, и для карбида гафния на рисунке 4.14. Приведенные зависимости есть результат усреднения данных 10-16 экспериментов для каждого состава. В сериях последовательных выстрелов по одной точке поверхности наблюдалась хорошая воспроизводимость температурных зависимостей отношений атомов углерода и металла, что позволяет утверждать, что заметного изменения состава приповерхностного слоя в результате лазерного нагрева не происходит.

Как видно из рисунков 4.12 и 4.13 отношение атомов углерода и циркония в паре над  $ZrC_x$  с ростом температуры стремится к одному значению независимо от начального состава конденсированной фазы. Данное наблюдение позволяет

предположить, что отношение атомов углерода и циркония при конгруэнтном испарении при температуре около 4200 К составляет около 0,5. Доля молекул  $C_2$  и  $C_3$  в паре на карбидами циркония и гафния невелика (менее 8% от общего давления), однако присутствие их сильно влияет на отношение атомов углерода и циркония. Отношение концентраций атомарного углерода и гафния -  $N(C_1)/N(Hf)$  в паре при температуре 4400 К составляет около 0,27, что близко к отношению  $N(C_1)/N(Zr) = 0,2$  в паре карбида циркония. Отношения общего количества атомов углерода и металла  $N(C)/N(Me)$  ( $Me = Zr, Hf$ ) для этих карбидов также имеют близкие значения при температурах свыше 4000 К, что ожидаемо из-за подобия этих карбидов.

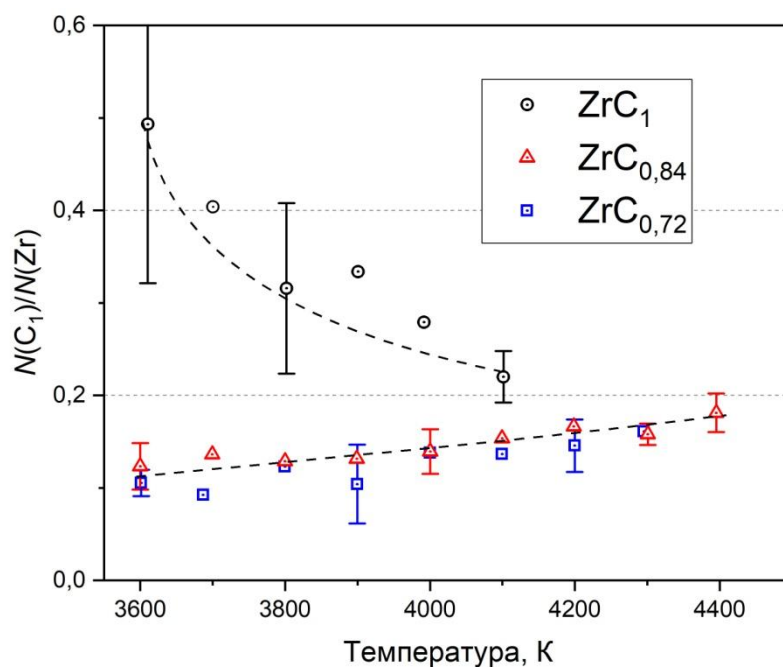


Рисунок 4.12. Отношение атомов  $N(C)/N(Zr)$ , рассчитанное с учетом только атомарного углерода (линиями показаны основные тренды).



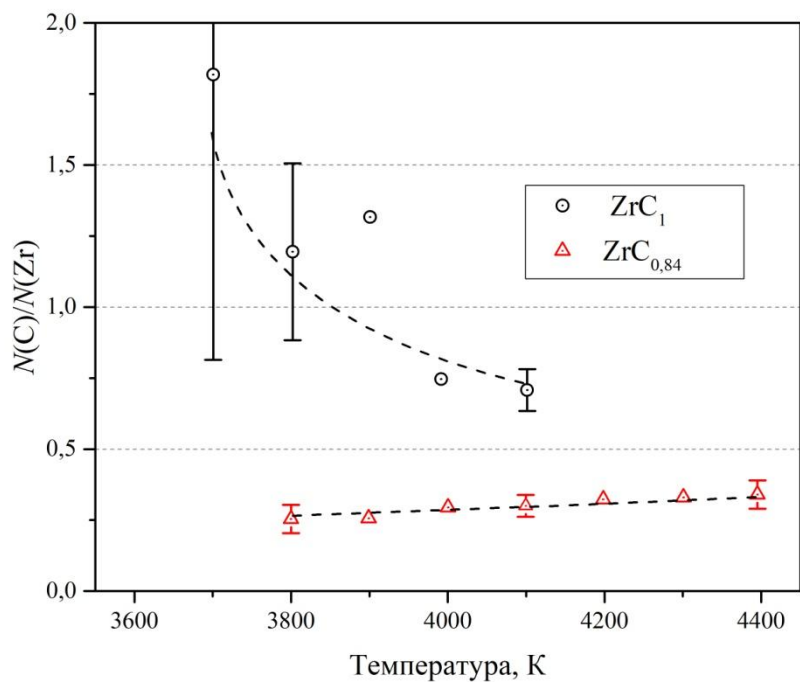


Рисунок 4.13. Отношение атомов  $N(C)/N(Zr)$ , рассчитанное с учетом атомов углерода, содержащихся в компонентах  $C_1-C_3$  (линиями показаны основные тренды).

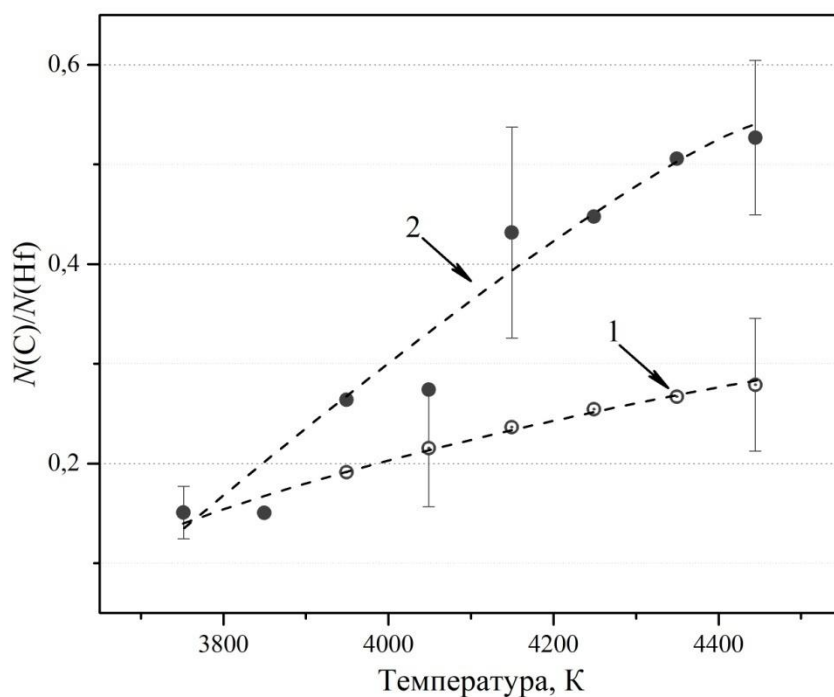


Рисунок 4.14. Отношение атомов углерода и тантала в парах над  $HfC_{0,86}$  (линиями показан основные тренды): 1 – расчет с учётом только атомарного углерода, 2 – с учетом всех компонент  $C_1-C_3$ .

#### 4.4 Выводы к главе 4

1. Впервые был проанализирован молекулярный состав паров карбидов циркония и гафния при температурах до 4500 К, в том числе над жидкой фазой, испарение которой ранее не исследовалось.
2. Показано, что в представленных экспериментальных условиях относительные парциальные давления компонентов пара исследуемых карбидов зависят только от температуры. Из наклонов графиков парциальных давлений рассчитаны энтальпии испарения основных компонентов паров карбида циркония и карбида гафния.
3. Доля углерода в парах карбидов при температурах свыше 4000 К заметно ниже доли металла, при этом почти половина атомов углерода, содержащихся в паре, приходится на молекулы  $C_2$  и  $C_3$ . Присутствие этих молекул в паре не может быть объяснено только возможным наличием примеси свободного углерода в конденсированной фазе.
4. При температурах свыше 4200 К, отношение атомов углерода и циркония в паре над карбидом циркония стремится к 0,5. Поскольку данное отношение в паре устанавливается независимо от начального стехиометрического состава, можно предположить, что оно соответствует конгруэнтно испаряющемуся составу.
5. Молекулярные составы паров карбидов гафния и циркония при температурах выше 4000 К подобны друг другу как по компонентам, представленным в газовой фазе, так и по величине отношений их концентраций.

## Глава 5 Исследование испарения диоксида циркония

### 5.1 Литературные данные по испарению диоксида циркония

Диоксид циркония, будучи тугоплавкой керамикой, является перспективным материалом для многочисленных высокотемпературных приложений. Среди них - использование в качестве компонента инертного разбавителя ядерного топлива, высокотемпературных нетеплопроводных экранов, антиэрозионных теплозащитных покрытий лопаток газотурбинных двигателей [84]. Данные о системе Zr-O являются важными для прогнозирования поведения более сложных систем, например U-Zr-Fe-O, определяющих течение тяжелых ядерных аварий с расплавлением активной зоны. Подобные области применения требуют получения экспериментальных данных об испарении диоксида в ранее не исследованной области температур - в окрестности точки плавления, включая и жидкую фазу.

Испарение твердого диоксида циркония анализировалось в основном с помощью традиционных методов высокотемпературной масс-спектрометрии – Кнудсенновской эффузионной масс-спектрометрии [84–86] и транспирационного метода [86]. Askermann и соавторы исследовали испарение диоксида циркония до температуры 2800 К из ячейки Кнудсена с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Исходя из измерений ионных токов, соответствующих молекулам  $ZrO(g)$ ,  $ZrO_2(g)$  авторы делают вывод о том, что парциальное давление молекулы  $ZrO_2$  зависит только от температуры, в то время как на величину парциального давления молекулы  $ZrO$  сильно влияет стехиометрический состав испаряемого образца. Парциальные давления, измеренные Askermann над стехиометрическим диоксидом циркония с помощью транспирационного метода, находятся в хорошем соответствии с данными из работы [85].

В работе [84], выполненной сравнительно недавно, представлены результаты исследования испарения  $ZrO_2$  (с 7%  $Y_2O_3$ ) с помощью Кнудсенновской эффузионной масс-спектрометрии до температуры 2890 К. Для парциальных давлений компонентов пара были представлены следующие уравнения:

$$\log p(\text{ZrO}, \text{Pa}) = - 28577/T \pm 630 + (10,50 \pm 0,11) \quad (27)$$

$$\log p(\text{ZrO}_2, \text{Pa}) = - 37777/T \pm 990 + (13,68 \pm 0,11) \quad (28)$$

Изучение молекулярного состава пара при температурах свыше 2900 К с стационарного нагрева может быть затруднительно из-за возможного взаимодействия оксида с материалом ячейки Кнудсена или держателя. Поэтому исследование испарения этого вещества при столь высоких температурах возможно только с использованием динамических методов нагрева. Так Nastie и соавторы [33] применяли испарение лазерными импульсами для измерения полного давления над поверхностью тугоплавких материалов, в том числе  $\text{ZrO}_2$  (с 7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) в температурном диапазоне от 3500 до 5000 К. Образцы нагревались наносекундными лазерными импульсами, а для анализа долей различных компонентов пара использовался квадрупольный масс-спектрометр. В процессе нагрева авторы наблюдали потемнение области нагрева из-за интенсивного испарения кислорода из образца и изменения стехиометрии образца от  $\text{ZrO}_2$  до  $\text{ZrO}_{1,75}$ . Авторы приводят значение отношения  $p(\text{ZrO})/p(\text{ZrO}_2)$  равное 0,5, не указывая, при какой температуре измерено это значение.

К настоящему моменту испарение диоксида циркония исследовано с помощью традиционных методов ВТМС при температурах до 2900 К: определены парциальные давления основных компонентов его пара. Показано, что при нагреве этого оксида происходит быстрое и значительное изменение стехиометрии приповерхностного слоя, которое влияет на молекулярный состав пара, значительно усложняя задачу его исследования. Однако в области температур от 2900 до 3200 К в окрестности точки плавления диоксида циркония, его испарение исследовано не было.

## 5.2 Описание эксперимента

Применение метода нагрева миллисекундными импульсами для исследования испарения диоксида циркония может оказаться оправданным, поскольку, как было показано в Главе 3, он позволяет реализовать хорошо контролируемые условия

испарения в широком диапазоне температур и давлений. С другой стороны, с его помощью можно проследить эволюцию полного состава пара в процессе нагрева. В частности, аналогичная экспериментальная методика была успешно применена при исследовании испарения другого оксида –  $\text{UO}_{2+x}$  [5].

Для исследования брались образцы двух видов: кристалл диоксида циркония, стабилизированного 7 мольными % окиси иттрия, и специально приготовленные таблетки спеченной керамики. Таблетки<sup>4</sup> готовились из порошка диоксида циркония (99,95 масс %  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ ), который спрессовывался под давления 75 МПа и спекался в течение 1 часа в аргоне при температуре около 1753 К. Измеренное значение пористости полученных образцов составило 27 %.

Для расчета истинной температуры бралось значение излучательной способности 0,85, рекомендованное в [34]. Ошибка определения температуры рассчитывалась согласно формуле (14) и составляла 1,37 %. Наибольший вклад в ошибку измерений вносила большая ошибка определения излучательной способности – 7 % ([34]).

Поскольку диоксид циркония обладает высокой прозрачностью на длине волны 1075 нм, для нагрева кристалла  $\text{ZrO}_2$  использовался  $\text{CO}_2$ -лазер мощностью 100 Вт с рабочей длиной волны 10,6 мкм. Длительность используемых лазерных импульсов составляла 75 мс. На рисунке 5.1 приведена форма лазерного импульса и соответствующая ему термограмма. В первом и втором импульсе нагрева, как правило, происходило растрескивание образца, приводящее к большим колебаниям сигнала температуры, поэтому для анализа использовались результаты только третьего и последующего выстрелов.

---

<sup>4</sup> Работы по приготовлению и анализу образцов выполнялись Петуховым Сергеем Владимировичем, ведущим инженером лаборатории 1.5 ОИВТ РАН

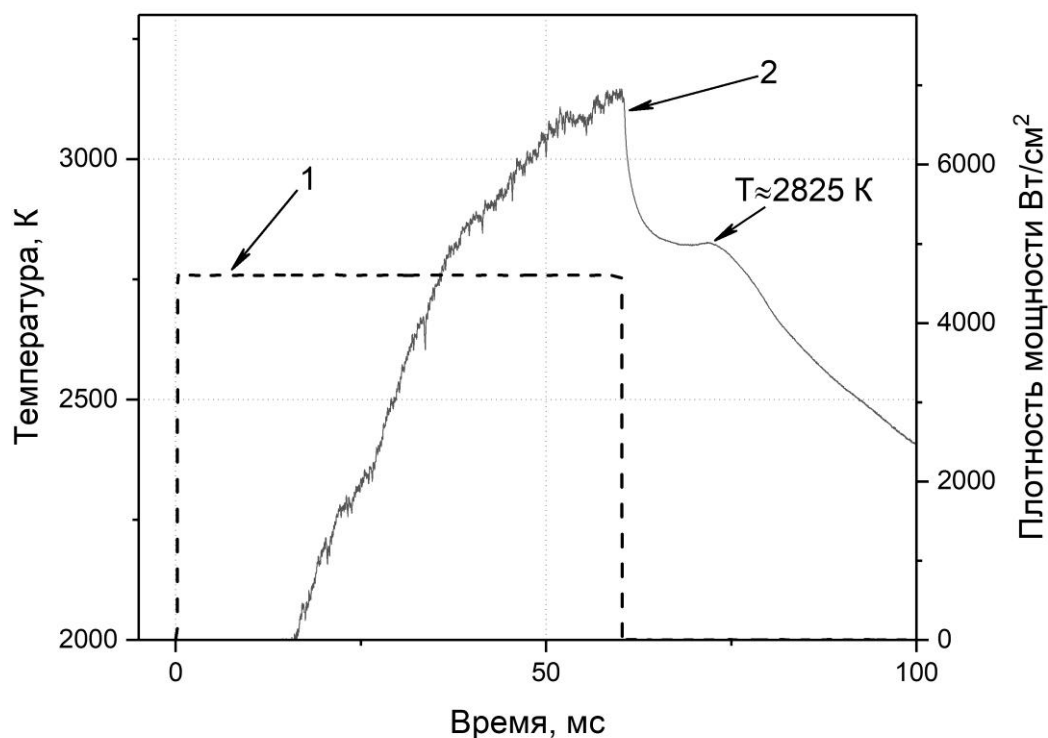


Рисунок 5.1. Кристалл  $ZrO_2$ : 1 – характерная форма лазерного импульса, 2 – соответствующая ему термограмма.

В свою очередь для нагрева спеченного диоксида циркония использовался волоконный лазер, генерирующий излучение на длине волны 1075 нм с пятном нагрева около 1 мм. В этом случае форма лазерного импульса была подобрана так, чтобы быстро нагреть образец спеченной керамики до температуры около 2000 К (см. Рисунок 5.1), при которой поглощение оксида циркония уже достаточно велико [34]. После этого происходил плавный нагрев до нужной температуры. В случае нагрева низкоплотного образца спеченной керамики растрескивания не наблюдалось, и термограмма имела более гладкую форму.

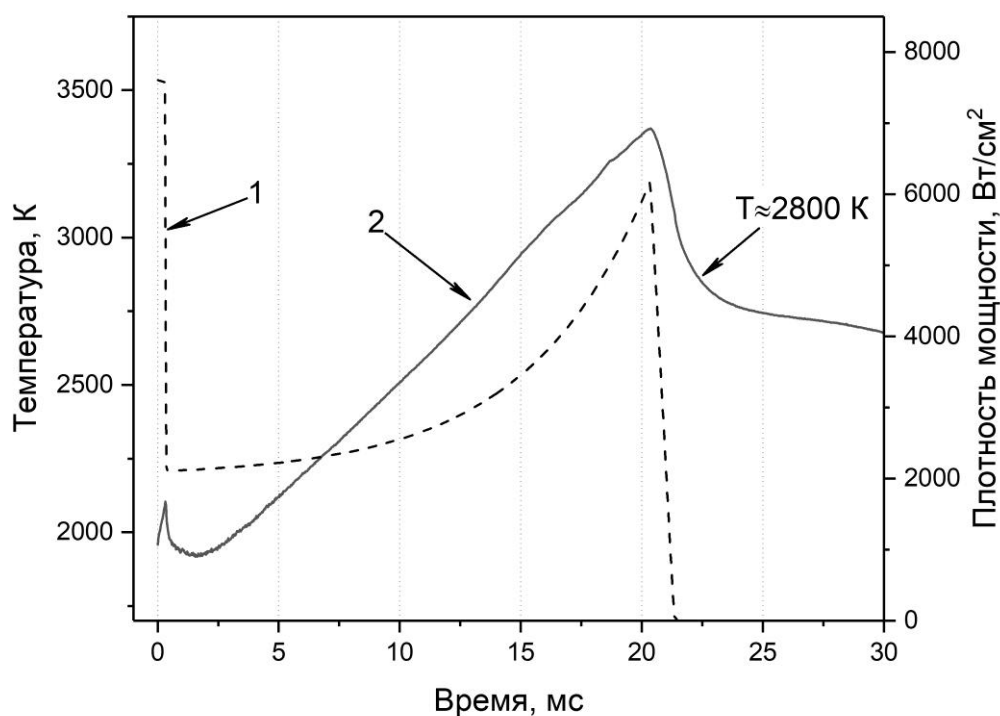


Рисунок 5.2. Спеченный  $ZrO_2$ : 1 – характерная форма лазерного импульса, 2 – соответствующая ему термограмма.

На термограммах, представленных на рисунках 5.1 и 5.2 на стадии охлаждения хорошо заметна особенность в температурном диапазоне 2800 - 2850 К, соответствующая кристаллизации расплавленного диоксида циркония. Данный фазовый переход в случае спеченной керамики и кристалла происходит при близких значениях температуры, несмотря на различия в плотности материала и длительности нагрева. В случае кристалла из-за большей длительности лазерного импульса и, как следствие, значительного объема переплавленного материала наблюдается явная полочка кристаллизации, а не изгиб на термограмме, как в случае керамики. Совпадение температур кристаллизации может указывать на то, что в процессе нагрева устанавливается близкий состав приповерхностного слоя для обоих типов образцов. Точное определение температуры в данных экспериментальных условиях затруднительно из-за высокой скорости роста температуры поверхности, однако даже ее приблизительная оценка показывает, что температура кристаллизации материала (около 2825 К) существенно ниже, чем для

стехиометрического диоксида циркония (3000 К по данным из [14]). Согласно расчетной фазовой диаграмме из работы [87] данная температура плавления - 2820 К - соответствует составу около  $ZrO_{1,24}$ . Этот факт вместе с наблюдаемым потемнением поверхности в процессе нагрева указывает на заметное изменение состава приповерхностного слоя вследствие интенсивного испарения кислорода, которое наблюдалось также и в других работах [33,86].

### 5.3 Молекулярный состав паров

На рисунке 5.3 представлен характерный масс-спектр паров  $ZrO_2$ , измеренный в единичном эксперименте и усредненный в диапазоне температур 3000 - 3200 К для сглаживания колебаний интенсивности в процессе нагрева. В масс-спектре были обнаружены компоненты O (16 а.е.м.),  $H_2O$  (18 а.е.м.),  $O_2$  (32 а.е.м.), изотопы Zr (90-96 а.е.м.), ZrO (106-108, 110 а.е.м.) и  $ZrO_2$  (122-124, 126 а.е.м.). Присутствие компонентов с массами свыше 130 а.е.м. обнаружено не было. Также в паре над кристаллом, содержащем окись иттрия детектировались линии, соответствующие YO.

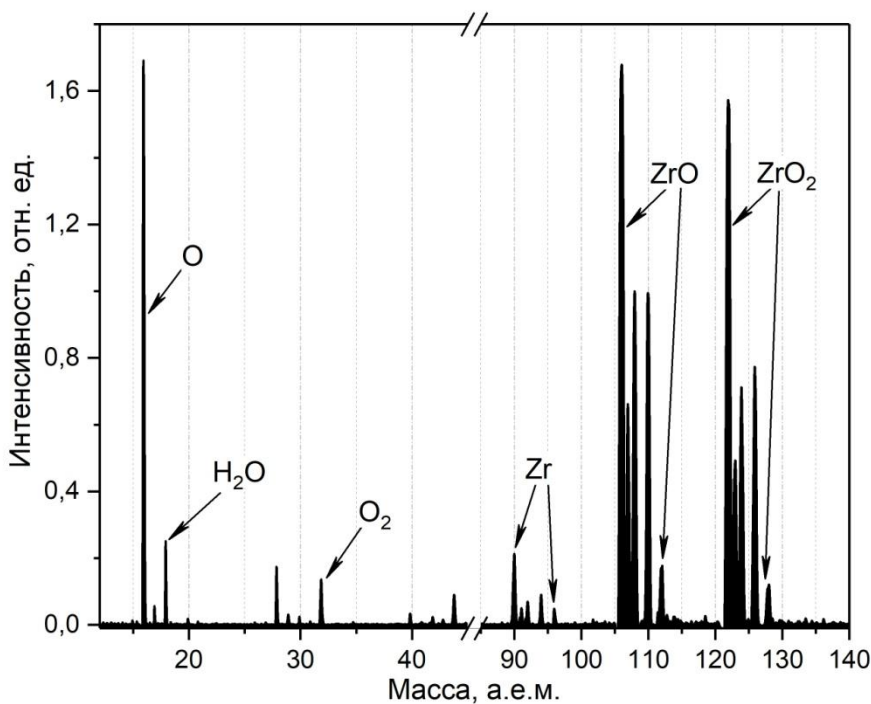


Рисунок 5.3. Масс-спектр паров над спеченным  $ZrO_2$ , записанный в единичном выстреле в диапазоне температур 3000-3200 К.



Из интенсивностей линий соответствующих компонентов пара, согласно формуле (2) были рассчитаны их относительные парциальные давления. На Рисунке 5.4 представлена температурная зависимость относительного парциального давления молекулы  $ZrO_2$ , измеренная в единичном эксперименте. Поскольку измеренные значения относительного парциального давления при медленном нагреве и быстром охлаждении совпадают, можно сделать вывод о том, что оно зависит только от температуры. Аналогичное наблюдение было сделано и для остальных компонентов пара. Из углов наклона графиков в Аррениусовских координатах, согласно формуле (19), рассчитывались энтальпии испарения компонентов пара (Таблица 5.1), интенсивность которых было достаточно высока в исследуемом температурном диапазоне. Значения, измеренные в случае испарения кристалла и спеченной керамики, согласуются в пределах ошибки. В литературе не представлено экспериментальных данных об энтальпиях испарения компонентов пара из жидкого диоксида циркония. Значение энтальпии испарения молекулы  $ZrO_2$  из жидкого диоксида циркония, приведенное в базе данных ИВТАНТЕРМО [14] для 3000 К составляет 612 кДж/моль.

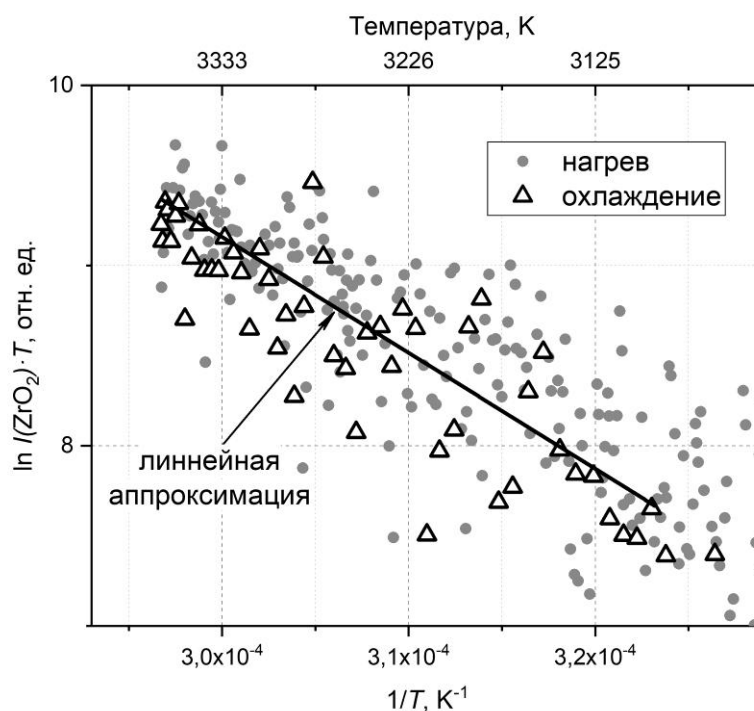


Рисунок 5.4. Парциальное давление молекулы  $ZrO_2$ .

Таблица 5.1 - Энтальпии испарения компонентов пара.

Образец	$\Delta H_v(O)$ , кДж/моль	$\Delta H_v(ZrO)$ , кДж/моль	$\Delta H_v(ZrO_2)$ , кДж/моль
Спеченный $ZrO_2$	$623 \pm 68$	$548 \pm 62$	$535 \pm 60$
Кристалл $ZrO_2+7\%Y_2O_3$	$648 \pm 65$	$418 \pm 45$	$613 \pm 54$

#### 5.4 Отношение давлений компонентов пара

Поскольку нет доступных данных об относительном сечении ионизации  $\sigma(ZrO_2)/\sigma(O)$ , его значение было оценено с использованием правила аддитивности предложенном Deutsch и соавторами в работе [88]. Значение  $\sigma(ZrO_2)/\sigma(O)$ , рассчитанное для используемой энергии электронов 20 эВ, составило 13,75. Значение, рассчитанное для  $\sigma(ZrO_2)/\sigma(ZrO)$  равно 0,971, что хорошо согласуется с экспериментально определенным значением 1,01, полученным в работе [86].

Результаты измерения относительных давлений в последовательных выстрелах по одной точке поверхности хорошо согласуются, начиная со второго выстрела при нагреве спеченной керамики, в третьем и последующих выстрелах - в случае кристалла. Разница в составе паров в первых выстрелах, вероятно, происходит из-за интенсивного выхода кислорода из приповерхностного слоя.

Молекула  $O_2$  детектируется в масс-спектрах только при температурах свыше 3100 К, однако доля ее в парах невелика: отношение  $p(O_2)/p(O)$  не превышает 0,1 при максимальной температуре. Давление атомарного циркония в паре также невелико и составляет менее 10% относительно давления  $ZrO_2$  при температурах свыше 3200 К. Отношение  $p(ZrO)/p(ZrO_2)$ , приведенное на рисунке 5.5, падает с температурой вплоть до точки плавления из-за интенсивного испарения кислорода из приповерхностного слоя. При температуре свыше 3000 К, отношение  $p(ZrO)/p(ZrO_2)$  практически не зависит от температуры, то есть можно

предположить, что состав приповерхностного слоя не меняется. Значения отношения  $p(\text{ZrO})/p(\text{ZrO}_2)$ , измеренные при испарении диоксида циркония в форме спеченной керамики и в форме кристалла, хорошо согласуются между собой. Эти значения, как видно из рисунка 5.5, также лежат близко к данным термодинамическим расчетов [14] и результатам, полученным в работе [84] при испарении из ячейки Кнудсена.

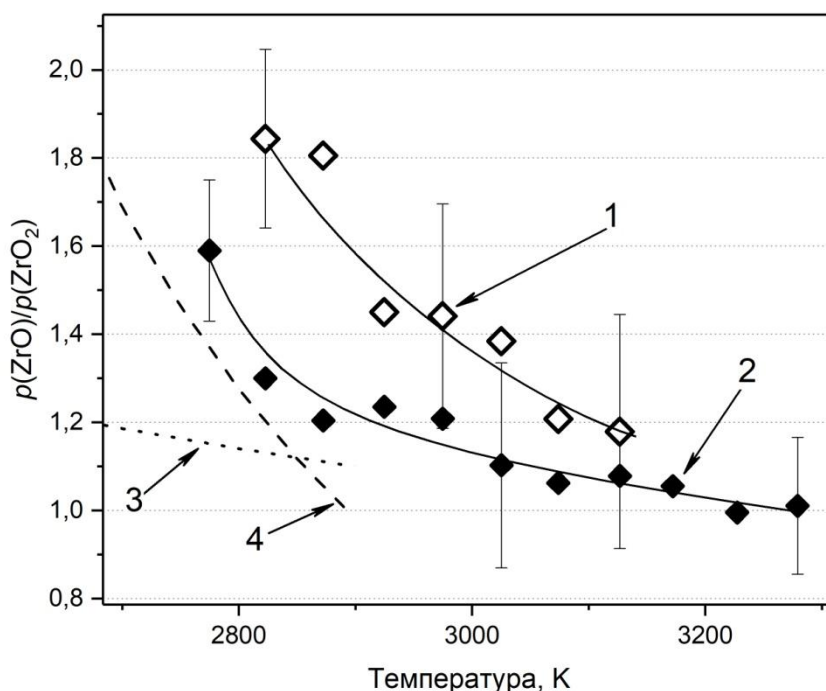


Рисунок 5.5. Отношение  $p(\text{ZrO})/p(\text{ZrO}_2)$ : 1 - кристалл  $\text{ZrO}_2$  (с 7 моль %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 2- спеченная керамика, 3 - данные по  $\text{ZrO}_2$  из ИВТАНТЕРМО [14], 4 - экспериментальные данные из работы [84]  $\text{ZrO}_2$  (с 2,8 моль %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); сплошными линиями показаны основные тренды.

Поскольку давления компонентов пара пропорциональны их концентрациям в паре, отношение атомов кислорода и циркония в паре –  $N(\text{O})/N(\text{Zr})$  может быть рассчитано с использованием значений соответствующих относительных давлений:

$$\frac{N(\text{O})}{N(\text{Zr})} = \frac{p(\text{ZrO})/p(\text{ZrO}_2) + 2 + p(\text{O})/p(\text{ZrO}_2) + 2 \cdot p(\text{O}_2)/p(\text{ZrO}_2)}{1 + p(\text{ZrO})/p(\text{ZrO}_2)} \quad (29)$$

Рассчитанные из экспериментальных данных значения приведены на Рисунке 5.6. отношение O/Zr в паре возрастает с температурой до значения около 2.8 и остается постоянным свыше 3000 К. При этом значения, измеренные при испарении спеченной керамики и кристалла, совпадают в пределах ошибки. Как и в случае с отношением  $p(\text{ZrO})/p(\text{ZrO}_2)$ , выше 3000 К отношение  $N(\text{O})/N(\text{Zr})$  в пределах ошибки остается неизменным, что также свидетельствует о возможном постоянстве стехиометрического состава приповерхностного слоя.

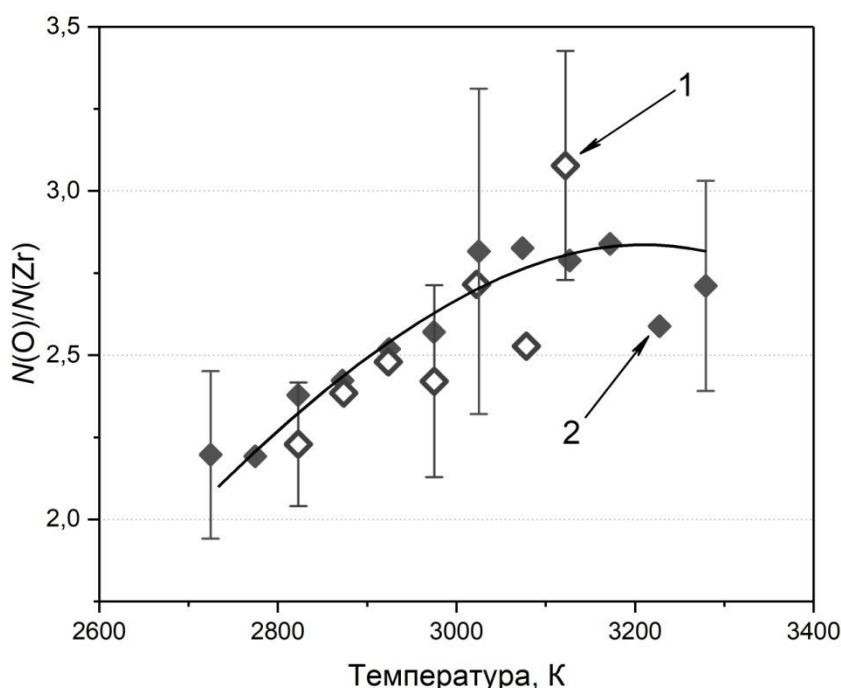


Рисунок 5.6. Отношение атомов O и Zr в паре: 1 - кристалл  $\text{ZrO}_2$  (с 7 моль %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 2 - спеченная керамика; линия показывает основной тренд.

### 5.5 Выводы к главе 5

1. В настоящей работе с помощью метода лазерного нагрева анализировалось испарение вещества с быстро меняющимся составом приповерхностного слоя - диоксида циркония. Температурный диапазон, охваченный в исследовании – от 2750 до 3300 К, то есть впервые изучено испарение жидкого диоксида циркония. Молекулярный состав пара диоксида циркония был измерен в двух сериях экспериментов со значительно отличающимися условиями: плотности образцов,

наличие в них примесей, параметры нагрева (длительность и форма лазерного импульса). Несмотря на это, наблюдалось хорошее согласие результатов измерений величин, характеризующих испарение – относительных парциальных давлений, отношений компонентов пара, энтальпий испарения

2. – для этих двух случаев. Таким образом, в представленных экспериментальных условиях состав приповерхностного слоя определяется только значением температуры поверхности и не зависит от вида образца.

3. Основными компонентами пара диоксида циркония при температурах являются молекулы  $ZrO$ ,  $ZrO_2$  и атомарный кислород. Доли молекулярного кислорода и атомарного циркония в паре незначительны.

4. Измеренные значения отношения  $p(ZrO)/p(ZrO_2)$  находятся в разумном согласии с данными, полученными методом КЭМС, несмотря на существенные различия в условиях испарения. Определенное экспериментально значение энтальпии испарения молекулы  $ZrO_2$  хорошо согласуется со значением, приведенным в базе данных ИВТАНТЕРМО[14] для испарения диоксида циркония.

5. Измеренное отношение количества атомов  $N(O)/N(Zr)$  при температурах свыше 3000 К составляет около 2,8, что существенно выше, чем в приповерхностном слое (в котором  $O/Zr < 2$ ), то есть испарение является неконгруэнтным. При этом выше 3000 К отношение атомов кислорода и циркония в паре остается практически неизменным, так что можно предположить, что состав приповерхностного слоя также остается постоянным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе получены следующие основные результаты:

1. Разработана методика проведения эксперимента по анализу молекулярного состава пара при испарении сверхтугоплавких материалов в недостижимом ранее диапазоне температур (вплоть до 4500 К).

2. Создана экспериментальная установка для исследования испарения сверхтугоплавких веществ методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерным нагревом миллисекундными импульсами. Данная экспериментальная установка позволяет реализовать контролируемые условия испарения исследуемых веществ в квази-Ленгмюровском режиме вплоть до температур, значительно превышающих 4000 К, и, соответственно, давлений пара над поверхностью конденсированной фазы порядка 1 бар. Применение высокоскоростных методов диагностики – времяпролетной масс-спектрометрии и оптической пирометрии – позволяет осуществлять одновременную регистрацию изменений относительных парциальных давлений всех компонентов пара и температуры поверхности во времени в ходе отдельного эксперимента. Таким образом, в каждом эксперименте определяется зависимость состава пара от температуры при возможной вариации режимов нагрева или охлаждения поверхности. Следует особо подчеркнуть, что не наблюдалось влияния темпа нагрева и охлаждения поверхности на температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов и на измеряемый состав пара.

3. Впервые изучена сублимация обеих плоскостей пиролитического графита при температурах до 4350 К, что почти на 300 К превышает ранее достигнутый диапазон температур. В том числе впервые получены экспериментальные данные по сублимации призматической плоскости пирографита при температурах существенно выше 3300 К. В широком диапазоне давлений – более двух порядков по величине – определены основные характеристики сублимации пирографита. Относительные парциальные давления компонентов пара над базисной и призматической плоскостями пирографита, рассчитанные с использованием экспериментальных

данных и с привлечением литературных данных по коэффициентам испарения, хорошо согласуются между собой. Это может рассматриваться как дополнительное подтверждение сохранения квази-Ленгмюровского режима испарения вплоть до предельно высоких температур. Измеренные энтальпии сублимации основных компонентов пара находятся в разумном согласии с рядом экспериментальных данных, полученных при более низких температурах, и значениями из термодинамических баз данных (JANAF и ИВТАНТЕРМО). Экспериментально определенные отношения давлений компонентов пара ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ) при максимальных температурах, достигнутых в эксперименте, в целом подтверждают известные результаты термодинамических расчетов параметров пара в окрестности тройной точки углерода.

4. Впервые получены экспериментальные данные по составу пара при испарении карбида циркония свыше 3600 К, в том числе его жидкой фазы; измерены температурные зависимости отношения атомов углерода и циркония в паре для образцов с разным исходным стехиометрическим составом. Получены температурные зависимости относительных парциальных давлений основных компонентов пара и определены энтальпии их испарения. Показано, что при температурах свыше 4200 К отношение количества атомов углерода и циркония –  $N(C)/N(Zr)$  – в паре карбида циркония стремится к значению около 0,5 независимо от исходного стехиометрического состава, то есть данное отношение предположительно соответствует конгруэнтно испаряющемуся составу.

5. Впервые исследовано испарение карбида гафния в области температур свыше 3700 К, в том числе его жидкой фазы; измерены температурные зависимости отношения количества атомов углерода и гафния в паре и относительные парциальные давления основных компонентов пара, рассчитаны энтальпии их испарения. Обнаружено подобие молекулярного состава пара карбидов гафния и циркония: основными компонентами в газовой фазе являются атомы металла (Hf или Zr) и углерода ( $C_1$ - $C_3$ ), а отношение количества атомов углерода и металла –  $N(C)/N(Me)$  – имеет близкие значения для обоих карбидов. Было обнаружено, что

существенная доля атомов углерода в парах карбидов приходится на молекулы  $C_2$  и  $C_3$ .

6. Исследован молекулярный состав пара диоксида циркония в диапазоне температур от 2900 до 3300 К, что соответствует окрестности температуры плавления, в том числе получены первые данные об испарении жидкой фазы этого оксида. Экспериментально определено, что молекулярный состав пара этого оксида, зависит только от температуры и не изменяется при различных режимах (скоростях) нагрева/охлаждения. Впервые измерены температурные зависимости относительных парциальных давлений компонентов пара, а также их энтальпии испарения и отношения давлений различных компонентов при температуре жидкого диоксида циркония до 3300 К. Обнаружено, что значение отношения количества атомов кислорода и циркония –  $N(O)/N(Zr)$  – при испарении жидкого диоксида циркония вблизи температуры плавления (около 3000 К) существенно превышает это значение для конденсированной фазы. Последнее указывает на неконгруэнтный режим испарения диоксида циркония вблизи температуры плавления.



## Список публикаций по теме диссертации

- A1. Фролов А.М., Петухов С.В., Фаляхов Т.М., Шейндлин М.А. Молекулярный состав пара при испарении нестехиометрического карбида гафния при температурах до 4500 К // Вестник Объединенного Института Высоких Температур. 2020. Т. 4, № 1. С. 11–14.
- A2. Фролов А.М., Шейндлин М.А., Васин А.А. Экспериментальное исследование состава пара при лазерно-индуцированной сублимации мелкокристаллического графита до 4200 К // Вестник Объединенного Института Высоких Температур. 2019. Т. 2, № 1. С. 44–47.
- A3. Фролов А.М., Петухов С.В., Фаляхов Т.М., Шейндлин М.А. Масс-спектрометрический анализ лазерно-индуцированного испарения карбида тантала до 4900 К // Вестник Объединенного Института Высоких Температур. 2018. Т. 1, № 1. С. 43–46.
- A4. Бардина Т.Л., Фролов А.М. Испарение карбидов гафния и тантала в окрестности точки плавления // Физическое образование в ВУЗах. 2019. Т. 25, № 2С. С. 19С-20С.
- A5. Вервикишко П.С., Фролов А.М., Шейндлин М.А. Анализ компонент паров карбида циркония при температурах выше 3500 К // Физическое образование в ВУЗах. 2016. Т. 22, № 1С. Р. 86С-87С.
- A6. Бгашева Т.В., Вервикишко П.С., Фролов А.М., Шейндлин М.А. Кристаллизация углерода из пара при давлениях до 0,6 ГПа // Физическое образование в ВУЗах. 2016. Т. 22, № 1С. С. 88С-90С.
- A7. G. E. Belyaev, A. A. Vasin, A. V. Lisitsyn, A. M. Frolov, M. A. Sheindlin. Detection of trace impurities by time-of-flight mass spectrometry with laser-induced evaporation // High Temp. 2017. Т. 55, № 1. С. 57–62.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Katoh Y. et al. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 441, № 1–3. P. 718–742.
2. Vasudevamurthy G. et al. Production and Characterization of ZrC-UC Inert Matrix Composite Fuel for Gas Fast Reactors // Nucl. Technol. 2011. Vol. 173, № 2. P. 200–209.
3. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2013. Т. 4, № 29. С. 43–46.
4. Ohse R.W. et al. Present state of vapour pressure measurements up to 5000 K, and critical point data prediction of uranium oxide // J. Nucl. Mater. 1979. Vol. 80, № 2. P. 232–248.
5. Pflieger R. et al. Urania vapor composition at very high temperatures // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 3. P. 33501.
6. Berkowitz J., Chupka W.A. Mass Spectrometric Study of Vapor Ejected from Graphite and Other Solids by Focused Laser Beams // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, № 9. P. 2735–2736.
7. Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.Y. Thermodynamics of refractory nuclear materials studied by mass spectrometry of laser-produced vapors // Int. J. Thermophys. Springer Nature, 2005. Vol. 26, № 4. P. 1075–1093.
8. Ионо́в Н.И. Ионизация молекул KI, NaI и CsCl электронами // Докл. АН СССР. 1948. Т. 59. С. 467–469.
9. Chupka W.A., Inghram M.G. Investigation of the Heat of Vaporization of Carbon // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21, № 2. P. 371–372.
10. Honig R.E. Mass Spectrometric Study of the Molecular Sublimation of Graphite // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22, № 1. P. 126–131.

11. Drowart J. et al. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC technical report) // *Pure Appl. Chem.* Walter de Gruyter, 2005. Vol. 77, № 4. P. 683–737.
12. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // *Calphad.* 2019. Vol. 64. P. 258–266.
13. Thomas C. Allison. NIST-JANAF Thermochemical Tables - SRD 13. National Institute of Standards and Technology, 2013.
14. Gurvich L. V et al. IVTANTHERMO—A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer // *NIST Spec. Database.* 1993. Vol. 5.
15. Hilpert K. Potential of mass spectrometry for the analysis of inorganic high-temperature vapors // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 370, № 5. P. 471–478.
16. Storms E. Refractory Carbides // *Refractory Carbides* / ed. Samsonov G. V. New York, NY: Springer US, 1974.
17. Langmuir I. The Vapor Pressure of Metallic Tungsten // *Phys. Rev.* 1913. Vol. 2, № 5. P. 329–342.
18. Rosenblatt G.M. Vaporization rates, surface topography, and vaporization mechanisms of single crystals: a case study // *Acc. Chem. Res.* 1976. Vol. 9, № 5. P. 169–175.
19. Гусев А.И., Зырянова А.Н. Испарение карбида гафния // *Журн. Физ. Химии.* 1998. Т. 72, № 5. С. 793–798.
20. Фесенко В.В., Болгар А.С. Исследование скорости испарения карбидов титана, циркония, гафния, ниобия и тантала при высоких температурах // *ТВТ.* 1969. Т. 7, № 2. С. 244–250.
21. Joseph M., Sivakumar N., Manoravi P. Laser-Induced Vaporization—Mass

Spectrometry Studies on Refractory Materials at Ultrahigh Temperatures // *Materials Under Extreme Conditions*. Elsevier, 2017. P. 533–573.

22. Drowart J. et al. Mass Spectrometric Study of Carbon Vapor // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31, № 4. P. 1131–1132.
23. Zavitsanos P.D. Mass spectrometric analysis of carbon species generated by laser evaporation // *Carbon N. Y.* 1968. Vol. 6, № 5. P. 731–737.
24. Olstad R.A., Olander D.R. Evaporation of solids by laser pulses. I. Iron // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46, № 4. P. 1499–1508.
25. Chuen-Hong T., Olander D.R. Numerical modeling of heat and mass transport during rapid heating and vaporization of binary solids by absorbing radiation - application to UO<sub>2</sub> // *J. Nucl. Mater.* 1986. Vol. 137, № 3. P. 279–287.
26. Ytrehus T. *Rarefield Gas Dynamics* / ed. Potter J.L. AIAA, 1976. Vol. 51. P. 1197.
27. Olander D.R. Laser-pulse-vaporization of refractory materials // *Pure Appl. Chem.* 1990. Vol. 62, № 1. P. 123–138.
28. Olander D.R., Yagnik S.K., Tsai C.H. Laser-pulse vaporization of uranium dioxide and other refractory materials // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64, № 5. P. 2680–2695.
29. Hastie J.W., Bonnell D.W., Schenck P.K. Thermochemistry of materials by laser vaporization mass spectrometry: 2. Graphite // *High Temperatures - High Pressures*. 1988. Vol. 20, № 1. 73–89 p.
30. Schenck P.K., Bonnell D.W., Hastie J.W. Laser vaporization mass spectrometry of refractory materials: Graphite and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 1989. Vol. 7, № 3. P. 1745–1749.
31. Afanasiev Y.V., Krokhin O.N. Vaporization of Matter Exposed to Laser Emission // *JETP*. 1967. Vol. 52, № 4. P. 639–645.
32. Leider H., Krikorian O., Young D. Thermodynamic properties of carbon up to the

- critical point // Carbon N. Y. 1973. Vol. 11, № 5. P. 555–563.
33. Hastie J.W., Bonnell D.W., Schenck P.K. Development and application of very high temperature mass spectrometry. Vapor pressure determinations over liquid refractories // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72, № 11. P. 2111–2126.
  34. Латыев Л.Н. et al. Излучательный свойства твердых материалов. Москва: Энергия, 1974.
  35. Joseph M. et al. Development of Laser-induced Vaporization Mass Spectrometry to Study Refractory Materials // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1996. Vol. 10, № 1. P. 5–11.
  36. Joseph M. et al. Laser induced vaporization mass spectrometric studies on UO<sub>2</sub> and graphite // J. Nucl. Mater. 1997. Vol. 247. P. 21–27.
  37. Joseph M., Sivakumar N., Manoravi P. Laser-induced-vaporisation mass-spectrometry studies on UO<sub>2</sub>, UC, and ThO<sub>2</sub> // High Temp. Press. 2002. Vol. 34, № 4. P. 411–424.
  38. Bogaerts A. et al. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2003. Vol. 58, № 11. P. 1867–1893.
  39. Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.-Y. Advances in the mass spectrometric study of the laser vaporization of graphite // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104, № 5. P. 054902.
  40. Гордов А.Н. Основы пирометрии. Челябинск: Metallurgy, 1971.
  41. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009.
  42. Guilhaus M., Selby D., Mlynski V. Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry // Mass Spectrom. Rev. 2000. Vol. 19, № 2. P. 65–107.
  43. Mamyrin B. et al. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution // Sov. J. Exp. Theor. Phys. 1973. Vol. 37. P. 45.

44. Mann J.B. Ionization Cross Sections of the Elements Calculated from Mean-Square Radii of Atomic Orbitals // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, № 5. P. 1646–1651.
45. Goetzel C.G. High-temperature properties of commercial pyrolytic graphite // *High Temp. - High Press.* United Kingdom, 1979. Vol. 11, № 3. P. 255–269.
46. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes (Properties, processing and applications) / ed. Thrower P.A. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1993.
47. Orekhov N., Ostroumova G., Stegailov V. High temperature pure carbon nanoparticle formation: Validation of AIREBO and ReaxFF reactive molecular dynamics // *Carbon N. Y.* 2020. Vol. 170. P. 606–620.
48. Musella M. et al. The molten state of graphite: An experimental study // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, № 5. P. 2530–2537.
49. Chupka W.A., Inghram M.G. Direct Determination of the Heat of Sublimation of Carbon with the Mass Spectrometer // *J. Phys. Chem.* 1955. Vol. 59, № 2. P. 100–104.
50. Thorn R.J., Winslow G.H. Vaporization coefficient of graphite and composition of the equilibrium vapor // *J. Chem. Phys.* {AIP} Publishing, 1957. Vol. 26, № 1. P. 186–196.
51. Burns R.P., Jason A.J., Inghram M.G. Evaporation coefficient of graphite // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 40, № 4. P. 1161–1162.
52. Glockler G. The Heat of Sublimation of Graphite and the Composition of Carbon Vapor // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22, № 2. P. 159–161.
53. Palmer H.B., Shelef M. Chemistry and Physics of Carbon—Vol. 4 // *Journal of The Electrochemical Society* / ed. Walker P.L. New York: Marcel Dekker, 1969. № 4. P. 95–135.

54. Lee E.L., Sanborn R.H. Improved Thermal Functions for the Gaseous Carbon Species C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> - 0 to 10,000 K // High Temp. Sci. 1973. Vol. 5. P. 438.
55. Schoessow G.J. Graphite Triple Point and Solidus-Liquidus Interface Experimentally Determined up to 1000 atm // Phys. Rev. Lett. 1968. Vol. 21, № 11. P. 738–741.
56. Zavitsanos P.D., Carlson G.A. Experimental study of the sublimation of graphite at high temperatures // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59, № 6. P. 2966–2973.
57. Wachi F.M., Gilmartin D.E. High-temperature mass spectrometry—I. Free vaporization studies of graphites // Carbon N. Y. 1970. Vol. 8, № 2. P. 141–154.
58. Baun W.L., Fischer D.W. Association of Carbon Atoms from Graphite in a Radio-Frequency Spark // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 35, № 4. P. 1518–1519.
59. Lundell J., Dickey R. Vaporization of graphite in the temperature range of 4000 to 4500 K // Prog. Astronaut. Aeronaut. 1976. Vol. 56. P. 405–422.
60. Joseph M., Sivakumar N., Manoravi P. High temperature vapour pressure studies on graphite using laser pulse heating // Carbon N. Y. 2002. Vol. 40, № 11. P. 2031–2034.
61. Sheindlin M.A. Pulse techniques for experimental studies on carbon at extreme temperatures // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13, № 1. P. 95–105.
62. Basharin A.Y. et al. Optical Characteristics of Laser-Heated Graphite Materials. // High Temp. 1986. Vol. 24, № 1. P. 69–74.
63. Meyer R.. 78. Pulsed laser induced vaporization of graphite and carbides // Carbon. Gatlinburg, TN, 1973. Vol. 11, № 6. P. 680.
64. Jackson H.F., Lee W.E. Properties and characteristics of zrc // Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, 2012. Vol. 2. P. 339–372.
65. Shabalin I.L. Ultra-high temperature materials II: Refractory carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr carbides) // Ultra-High Temperature Materials II: Refractory Carbides I (Ta,

- Hf, Nb and Zr Carbides). Dordrecht: Springer Netherlands, 2019. 1–755 p.
66. Fernández Guillermet A. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 217, № 1. P. 69–89.
  67. Sheindlin M. et al. Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC<sub>x</sub>, HfC<sub>x</sub> and ZrC<sub>x</sub> carbides in the domain of their congruent melting point // *Adv. Appl. Ceram.* 2018. Vol. 117, № sup1. P. s48–s55.
  68. Cedillos-Barraza O. et al. Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC-HfC system // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 37962.
  69. Hartmann J. High-temperature measurement techniques for the application in photometry, radiometry and thermometry // *Phys. Rep.* 2009. Vol. 469, № 5–6. P. 205–269.
  70. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system hafnium-carbon (Hf-C) // *J. Phase Equilibria.* 1997. Vol. 18, № 4. P. 344–356.
  71. Sheindlin M. et al. Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC<sub>x</sub>, HfC<sub>x</sub> and ZrC<sub>x</sub> carbides in the domain of their congruent melting point // *Adv. Appl. Ceram.* 2018. Vol. 117, № sup1. P. s48–s55.
  72. Pollock B.D. The vaporization behavior of zirconium carbide at high temperatures // *J. Phys. Chem.* 1961. Vol. 65. P. 731–735.
  73. Stearns C., Kohl F. High-Temperature Mass-Spectrometry Vaporization of Group IVB Metal Carbides. 1974. № TN D-7613.
  74. Torshina V. V. et al. Mass-spectrometric study of hte evaporation of zirconium carbide at high temperatures // *Refractory Carbides* / ed. Samsonov G. V. New York, NY: Springer US, 1974. P. 335–339.
  75. Nikol'skaya T.A., Avarbe R.G., Vil'k Y.N. Temperature dependence of the



congruently evaporated compositions of the zirconium monocarbide phase and their evaporation rate // *Refractory Carbides* / ed. Samsonov G. V. New York, NY: Springer US, 1974. P. 329–334.

76. Старостина Т.С. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава пара над системами TiC-C и ZrC-C // *Известия АН СССР, Неорганические материалы*. 1967. Т. 3, № 4. С. 727–728.
77. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Metallurgy, 1988.
78. Schick H.L. *Thermodynamics of certain refractory compounds*. New York: Academic Press, 1966.
79. Wallace T.C., Butt D.P. Review of diffusion and vaporization of Group 4 and 5 transition metal carbides // *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. P. 53–90.
80. Manara D. et al. New techniques for high-temperature melting measurements in volatile refractory materials via laser surface heating // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. Vol. 79, № 11. P. 113901.
81. Belyaev G.E. et al. Detection of trace impurities by time-of-flight mass spectrometry with laser-induced evaporation // *High Temp.* 2017. Vol. 55, № 1. P. 57–62.
82. Chinthaka Silva G.W. et al. Characterization of zirconium carbides using electron microscopy, optical anisotropy, Auger depth profiles, X-ray diffraction, and electron density calculated by charge flipping method // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 194. P. 91–99.
83. Фролов А.М., Шейндлин М.А., Васин А.А. Экспериментальное исследование состава пара при лазерно-индуцированной сублимации мелкокристаллического графита до 4200 К // *Вестник Объединенного Института Высоких Температур*. 2019. Т. 2, № 1. С. 44–47.

84. Kablov E.N. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  system studied by KEMS // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 794. P. 606–614.
85. Chupka W.A., Berkowitz J., Inghram M.G. Thermodynamics of the Zr- $ZrO_2$  System : The Dissociation Energies of ZrO and  $ZrO_2$  // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 26, № 5. P. 1207–1210.
86. Ackermann R.G., Rauh E.G., Alexander C.A. The thermodynamic properties of  $ZrO_2(g)$  // *High Temp. Sci.* 1975. Vol. 7. P. 304–316.
87. Fabrichnaya O., Pavlyuchkov D. Assessment of Experimental Data and Thermodynamic Modeling in the Zr-Fe-O System // *Metall. Mater. Trans. A.* 2016. Vol. 47, № 1. P. 152–159.
88. Deutsch H., Becker K., Märk T.D. A modified additivity rule for the calculation of electron impact ionization cross-section of molecules  $AB_n$  // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 1997. Vol. 167–168. P. 503–517.