

На правах рукописи

Фролов Александр Михайлович

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

1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией ОИВТ РАН
Шейндлин Михаил Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН,
профессор кафедры общей и неорганической химии СПбГУ
Столярова Валентина Леонидовна

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
Отдела физики высоких плотностей энергии ФГБУН ФИАН
Пикуз Сергей Александрович

Ведущая организация

Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Защита состоится «__» _____ 2021 г. в ___ ч. __ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур, по адресу 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ОИВТ РАН:
<http://jiht.ru/science/dissert-council/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просьба направлять по адресу: 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.110.02

доктор физико-математических наук

Васильев М.М

Общая характеристика работы

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]. 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 [2]. 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 [3]. 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 газовую, а также молекулярный состав его пара, который может иметь

довольно сложный характер [4]. 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. Начиная с 60х годов прошлого века, было предпринято несколько попыток исследования молекулярного состава паров тугоплавких веществ с применением нагрева лазерными импульсами. Однако эти исследования носили скорее качественный характер, поскольку не позволяли установить однозначную связь между определяемым молекулярным составом пара и температурой испаряющейся поверхности. Относительно недавно, в работах [4–6], были получены адекватные результаты по лазерно-индуцированному испарению пиролитического графита и диоксида урана в области температур до 4100 К. Таким образом, представляется важным, с одной стороны, подтвердить основные результаты полученные в работах [4–6], а с другой, получить данные о молекулярном составе пара ряда тугоплавких и сверхтугоплавких соединений (карбидов, оксидов и т.д.) вплоть до предельно высоких температур, включая и жидкую фазу, где данные о молекулярном составе пара полностью отсутствуют. Это означает, что для наиболее тугоплавких карбидов, в частности, для карбида гафния, максимальная температура измерений должна существенно превышать 4300 К. 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 – вплоть до 4500 К.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Выбор и обоснование метода исследования для анализа молекулярного состава паров недоступном ранее 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 диоксида циркония в окрестности температуры плавления и в жидкой фазе до 3300 К: измерения температурных зависимостей относительных парциальных давлений компонентов пара, нахождение их энтальпий испарения, определение соотношения кислорода и циркония в паре в окрестности точки плавления.

Научная новизна

1. Разработан и практически реализован метод исследования состава пара с помощью лазерно-индуцированного испарения миллисекундными импульсами с использованием созданной установки на базе технологического лазера постоянного действия и времяпролетного масс-спектрометра, позволяющей 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 жидкой фазы этих карбидов.

4. Впервые проведен 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 сублимации углерода в области, вплотную примыкающую к его точке плавления.

Полученные экспериментальные результаты по молекулярному составу пара при испарении карбидов циркония и гафния, необходимы для моделирования поведения этих веществ при экстремально высоких температурах в условиях воздействия высокоэнергетических потоков. В частности, полученные результаты могут быть использованы 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 малых примесей в тугоплавких материалах.

Научные 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 со стехиометрическим составом близким к конгруэнтно плавящемуся - $\text{HfC}_{0,86}$ - 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 (RCCT-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 7 печатных работах, включая 4 статьи в журналах из перечня ВАК. (Список публикаций приведен в конце автореферата).

Личный вклад

Личный вклад автора в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим. 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.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, сформулирована научная новизна исследований, представлены научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена описанию основных методов

высокотемпературной масс-спектрометрии. Традиционные методы, такие как, например, Кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия, применяются для анализа молекулярного состава паров уже более 70ти лет [7]. С помощью этих методов получено множество надежных экспериментальных данных о теплофизических величинах, характеризующих испарение. Но, по ряду причин, и, в частности, из-за использования стационарного нагрева, традиционные методы могут применяться только при температурах ниже 3300К. Для продвижения в область более высоких температур уже в 60х годах были сделаны первые попытки использования лазерного нагрева. Благодаря возможности достижения высокой плотности мощности лазерный нагрев позволил изучать испарение при температурах, значительно превышающих 3300 К. А в техническом плане, комбинация лазерного нагрева с различными типами масс-спектрометров для анализа молекулярного состава пара не представляла значительных проблем. Первые результаты таких экспериментов [8] показали, что воздействие лазерного излучения высокой плотности мощности сопровождается рядом сложных процессов: образованием интенсивного парового факела, а так же плазмы (при дальнейшем повышении мощности лазерного излучения)., Эти и другие процессы, протекающие вблизи поверхности, подвергаемой нагреву лазерным излучением, могут существенно влиять на результаты масс-спектрометрических измерений. Тем самым, важное значение приобретает правильная постановка эксперимента, при которой гарантируется отсутствие ионов, образующихся при взаимодействии лазерного излучения с паровым факелом, и реализуется режим испарения, при котором молекулы пара беспрепятственно попадают в масс-спектрометр. Другой проблемой большинства исследований испарения с применением лазерного нагрева является отсутствие прямых измерений температуры поверхности. Очевидно, что ее определение с помощью косвенных методов не может быть выполнено с удовлетворительной точностью. Для того чтобы избежать описанных выше проблем группой Olander [9] применялась экспериментальная методика, в которой ставилась задача реализации свободномолекулярного режима испарения. Для этой цели в [10] применялся нагрев лазерным излучением с умеренными плотностями мощности в пучке, то есть до 10^6 Вт/см², и длительностями импульса порядка миллисекунды. В процессе нагрева, в некотором температурном диапазоне удалось реализовать свободномолекулярный режим течения пара, в котором испаряющиеся

молекулы, попадали в масс-спектрометр, не претерпевая взаимодействий по пути. Однако оказалось, что такой режим испарения в эксперименте нарушался при температуре около 2400 К, выше которой наблюдался эффект насыщения: измеряемые давления компонентов пара переставали расти с температурой, которая в [10] измерялась непосредственно с помощью быстродействующего пирометра. Позже группа Pflieger, Sheindlin и Colle [5] применила другой подход, несколько изменив геометрию эксперимента и режим нагрева. Благодаря этому удалось наблюдать квази-свободномолекулярный режим при гораздо больших температурах - вплоть до 4100 К при испарении пирографита. Для нагрева в работе [5] применялись лазерные импульсы длительности около 10 мс. Используя достаточно высокоскоростную технику измерений - яркостную пирометрию и времяпролетную масс-спектрометрию, авторам впервые удалось реализовать параллельную регистрацию температуры и масс-спектров пара (около 1000) в каждом отдельном цикле нагрева. Таким образом, в каждом отдельном эксперименте, было проанализировано изменение полного состава пара с температурой.

В настоящей работе, при разработке экспериментального метода, мы, в значительной степени, опирались на результаты, полученные в [5]. Однако, для достижения значительно более высоких температур предстояло разработать новые подходы к проведению эксперимента и определить необходимую геометрию эксперимента и соответствующие режимы нагрева. В главе 2 описаны конструкция и параметры экспериментальной установки, использованные в настоящей работе (рисунок 1). Для решения поставленной задачи использовалось пятно нагрева около 400 мкм. Последнее привело к необходимости создания специального яркостного пирометра с соответствующим пятном визирования (около 150 мкм). Высокая скорость нагрева потребовала и высокого быстродействия пирометра. Последнее условие, в сочетании с малым пятном визирования, представляло значительные технические трудности. Однако соответствующий пирометр обладающий быстродействием более 1 мкм и широким температурным диапазоном (2000-5000 К) был сконструирован, создан, и использовался в экспериментах. Анализ компонентного состава пара выполнялся с помощью времяпролетного масс-спектрометра типа рефлектрон с ортогональной схемой инжекции, который обеспечивает достаточное массовое разрешение ($M/\Delta M = 300$) в диапазоне масс до 300 а.е.м. Запись, обработка и анализ получаемых масс-спектров

проводились с помощью специально созданных компьютерных кодов.

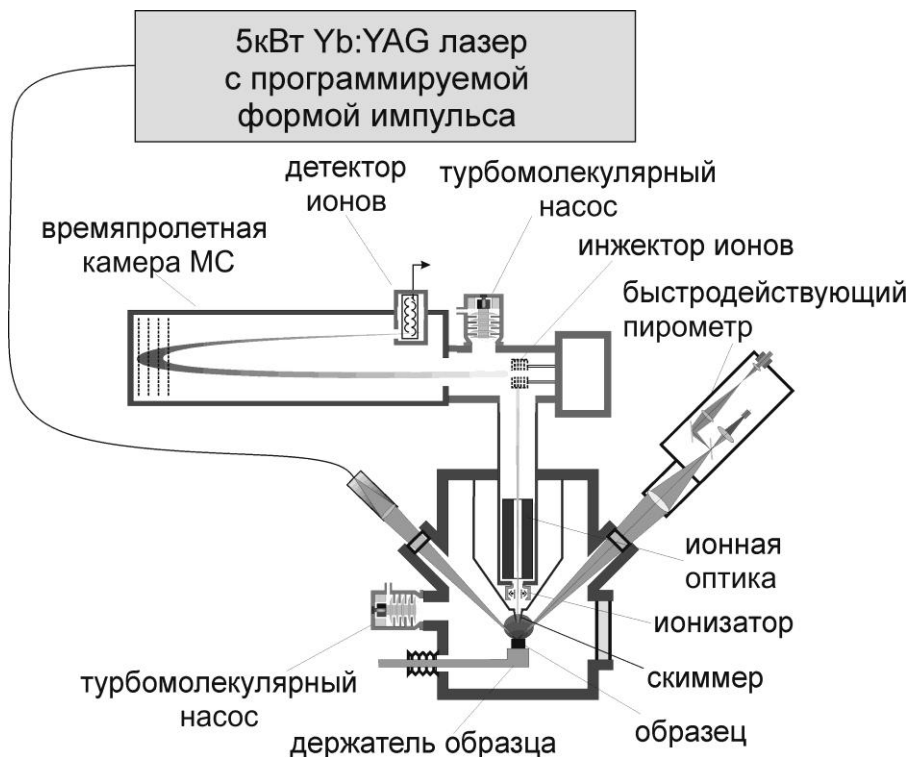


Рисунок 1. Экспериментальная установка

Третья глава посвящена описанию исследования сублимации пиролитического графита. Из приведенного в **разделе 3.1** литературного обзора следует, что сублимация графита достаточно подробно изучена в области температур до 3300 К. В то же время в области высоких температур есть только отдельные работы [5,6], в которых представлены данные об испарении только базисной плоскости пиролитического графита до температур 4100 К. В **разделе 3.2** описана процедура выбора экспериментальных параметров, в частности, параметров нагрева, которые позволяют обеспечить высокий темп роста температуры поверхности. В **разделе 3.3** приведены основные результаты измерений относительных парциальных давлений компонентов пара, соотношений давлений различных компонентов и т.д. Относительные парциальные давления определялись в трех перекрывающихся температурных диапазонах, для того, чтобы проанализировать их температурную зависимости от 3450 К до 4350 К (рисунок 2). Динамический диапазон масс-спектрометра не позволял осуществлять одновременную регистрацию всех основных компонентов пара пирографита в диапазоне от 4100 до 4350 К. Поэтому при этих температурах для определения парциального давления молекулы C_3

выбиралась линия в масс-спектре, соответствующая молекуле с массой 37 а.е.м, которая состоит из двух изотопов ^{12}C и одного изотопа ^{13}C . На нижнем пределе температур можно уверенно утверждать, что режим испарения свободномолекулярный, поскольку длина свободного пробега (около 5 мм) существенно больше области нагрева (450 мкм).

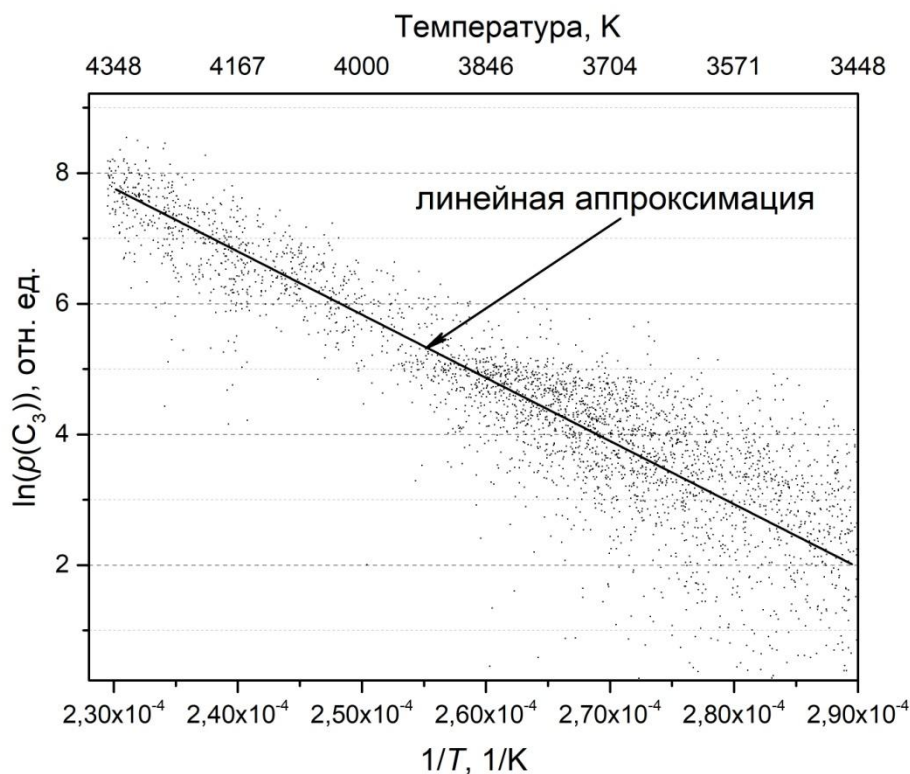


Рисунок 2. Относительное парциальное давление молекулы C_3

Сохранение линейной зависимости парциального давления от температуры в аррениусовских координатах (рисунок 2) позволяет предположить, что квази-свободномолекулярный режим испарения наблюдается также во всем исследуемом диапазоне температур. При этом измеренные в широком диапазоне температур и давлений (два порядка по величине) значения энтальпий сублимации компонентов пара пирографита находятся в хорошем соответствии с литературными данными.

Пиролитический графит обладает ярко выраженной анизотропией физических свойств, в том числе существенно отличающимися скоростями испарения со свободной поверхности призматической и базисной плоскостей, что наблюдалось в работе [10] при низких температурах - около 2500 К. Данное различие объясняется существенно отличающимися коэффициентами

испарения для этих плоскостей. Для ответа на вопрос, сохраняется ли такая особенность сублимации пирографита при гораздо более высоких температурах, был впервые проведен сравнительный анализ состава паров над его обеими плоскостями при температурах свыше 3000 К. Как и ожидалось, наблюдалась существенная разница в относительных парциальных давлениях (или скоростях испарения) компонентов C_1 и C_2 в паре над базисной и призматической плоскостями (см. рисунок 3).

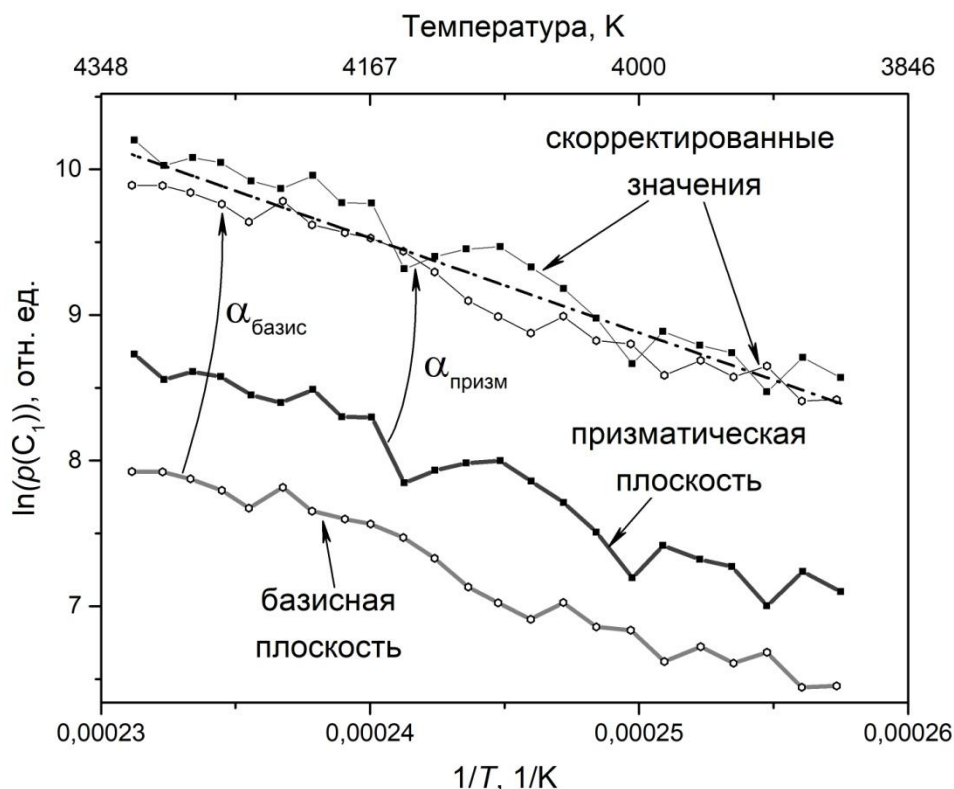


Рисунок 3. Относительное парциальное давление атомарного углерода C_1

Наблюдаемая разница может быть адекватно объяснена с привлечением коэффициентов испарения, измеренных для в работе [10] при 2500 К, путем корректировки значений относительных давлений согласно формуле:

$$p^{eq}(C_i) = p(C_i)/\alpha(C_i) \quad (1)$$

где $p(C_i)$ – значение относительного парциального давления компоненты пара C_i ($i=1-3$), измеренное над базисной или призматической плоскостью пирографита, $\alpha(C_i)$ – коэффициент испарения для компоненты C_i при испарении ее с соответствующей плоскости пирографита, $p^{eq}(C_i)$ – равновесное значение относительного парциального давления компоненты C_i . На рисунке 3 приведены скорректированные таким образом значения, которые хорошо согласуются между собой. Этот факт служит дополнительным свидетельством

в пользу наблюдаемого свободномолекулярного режима испарения. В то же время, он позволяет предположить, что коэффициенты испарения, измеренные при 2500 К, сохраняют свои значения при гораздо больших температурах.

Отношения давлений $p(C_2)/p(C_1)$ и $p(C_3)/p(C_1)$, определенные в настоящей работе находятся в хорошем соответствии с результатами других экспериментальных работ [5,6] и в целом подтверждают данные термодинамических расчетов [11,12].

Четвертая глава посвящена анализу особенностей испарения карбидов циркония и гафния. Эксперименты проводилось в ранее не исследованной области температур от 3600 до 4500 К, в том числе впервые анализировалось испарение жидкой фазы этих карбидов. Для анализа состава пара брались три разных исходных состава карбида циркония ZrC_x ($0,7 < x < 1$) из области гомогенности и один состав карбида гафния $HfC_{0,86}$ близкий к конгруэнтно плавящемуся. При испарении этих карбидов детектировались компоненты C_1 - C_3 , Me (Me = Hf или Zr) и MeC_2 (Рисунок 4). В паре карбида циркония при температурах около 4200 К также была обнаружена молекула ZrC_2 , присутствие которой в парах ранее не детектировалось.

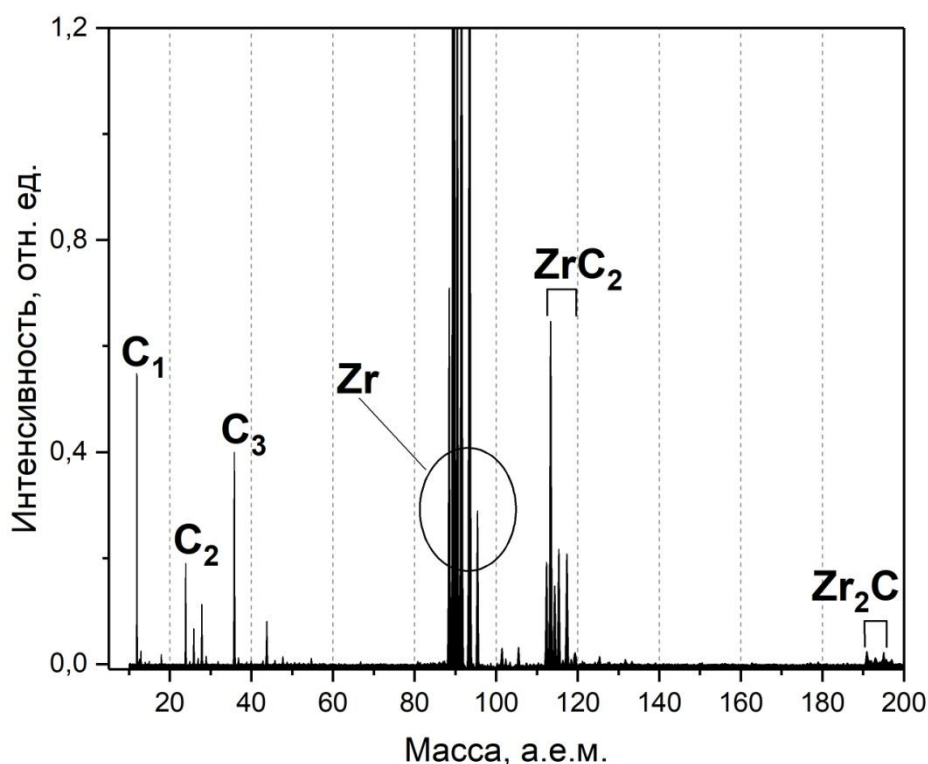


Рисунок 4. Масс-спектр пара ZrC_1 при температуре 4200 К.

Анализ отношений основных компонентов пара показал, что большая

часть атомов углерода в парах карбидов гафния и циркония приходится на молекулы C_2 и C_3 . Присутствие этих молекул не может быть объяснено только возможной примесью свободного углерода в конденсированной фазе, поскольку соотношение $p(C_2)/p(C_3)$ над карбидами существенно отличается от измеренного над графитом при той же температуре. Таким образом, впервые показано, что присутствие в паре молекул C_2 и C_3 возможно объясняется также испарением самого карбида. Результаты измерений показали, что относительные парциальные давления компонентов пара зависели только от температуры, а не от скорости нагрева или охлаждения. Из линейных участков температурных зависимостей парциальных давлений были вычислены энтальпии испарения основных компонентов пара исследуемых карбидов.

Рассчитанные из результатов экспериментов, отношения атомов $N(C)/N(Me)$ ($Me = Hf, Zr$) стремятся к значению около 0,5 при температурах выше 4200 К в парах обоих карбидов. Для карбида циркония также показано, что указанное соотношение атомов углерода и циркония стремится к одному значению независимо от начального состава, то есть предположительно соответствует конгруэнтно испаряющемуся составу.

В пятой главе приведены результаты описания испарения диоксида циркония. Были проведены две серии экспериментов с диоксида циркония с существенно различающимися экспериментальными условиями. В первой серии исследовался кристалл диоксида циркония, стабилизированного 7% окиси иттрия, а для нагрева использовался прямоугольный лазерный импульс длительностью 60 мс. Во втором случае исследовалось испарение порошка диоксида циркония, спрессованного и спеченного в образцы плотностью около 73 % от теоретической, а для нагрева использовался импульс специальной формы длительностью 20 мс. Результаты двух серий экспериментов хорошо согласуются между собой, следовательно, измеренные характеристики испарения не зависят от параметров нагрева и свойств образца. Основные детектированные компоненты пара диоксида циркония при температурах выше 2750 К – атомарный кислород O, молекулы ZrO, ZrO₂. Также в парах детектировалась незначительная доля (менее 5 % от общего давления) атомарного циркония и молекул O₂.

Отношение давлений компонентов пара $p(ZrO)/p(ZrO_2)$, рассчитанное из экспериментальных результатов при температурах ниже 2900 К имеет значения близкие к измеренным в работе [13] при равновесном испарении диоксида

циркония и данным термодинамических расчетов из [12]. Из относительных давлений основных компонентов пара было рассчитано отношение атомов кислорода и циркония - $N(O)/N(Zr)$, содержащихся в компонентах пара. Полученное отношение $N(O)/N(Zr)$ растет с температурой и при температурах свыше 3000 К достигает значения около 2,6, что существенно больше чем в конденсированной фазе. Таким образом, можно заключить, что в экспериментальных условиях, реализованных в настоящей работе, наблюдается неконгруэнтное испарение.

В **заключении** к диссертации сформулированы наиболее важные полученные 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-свободномолекулярном режиме вплоть до температур, значительно превышающих 4000 К, и, соответственно, давлений пара над поверхностью конденсированной фазы порядка 1 атм. Применение высокоскоростных методов диагностики – времяпролетной масс-спектрометрии и оптической пирометрии – позволяет осуществлять одновременную регистрацию изменений 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 состава пара и относительных парциальных давлений компонентов.

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, измеренных для соответствующих плоскостей графита, хорошо согласуются между собой. Это может рассматриваться как дополнительное подтверждение сохранения квази-свободномолекулярного 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 соотношения 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 соотношения атомов углерода и циркония в паре для образцов с разным исходным стехиометрическим составом. Получены температурные зависимости относительных парциальных давлений основных компонентов пара ZrC_x 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 соотношение 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 соотношения 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 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. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2013. Vol. 4, № 29. P. 43–46.
3. 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.
4. Pflieger R. et al. Urania vapor composition at very high temperatures // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 3. P. 33501.
5. 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.
6. 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.
7. Ионов Н.И. Ионизация молекул KI, NaI и CsCl электронами // Докл. АН СССР. 1948. Vol. 59. P. 467–469.
8. 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.
9. Olander D.R. Laser-pulse-vaporization of refractory materials // Pure Appl.

- Chem. 1990. Vol. 62, № 1. P. 123–138.
10. Burns R.P., Jason A.J., Inghram M.G. Evaporation coefficient of graphite // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, № 4. P. 1161–1162.
 11. 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.
 12. Gurvich L. V et al. IVTANTHERMO—A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer // NIST Spec. Database. 1993. Vol. 5.
 13. Kablov E.N. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Y₂O₃-ZrO₂ system studied by KEMS // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 794. P. 606–614.

Список публикаций по теме диссертации

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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. Vol. 55, № 1. С. 57–62.

Фролов Александр Михайлович

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

Автореферат

Автореферат Подписано
в печать

Печать офсетная
Тираж 100 экз.

Уч.-изд.л.
Заказ №

Формат 60x84/16

Усл.-печ.л.
Бесплатно