

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кожевніков Олег Євгенійович



УДК 669.297

**РАФІНУВАННЯ ГАФНІЮ МЕТОДОМ БЕЗТИГЕЛЬНОЇ
ЗОННОЇ ПЛАВКИ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру “Харківський фізико-технічний інститут” Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Пилипенко Микола Миколайович,
Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут” НАН України, начальник лабораторії фізики цирконію та технології чистих металів відділу чистих металів, металофізики і технології нових матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут» МОН України,
завідувач кафедри фізики металів і напівпровідників;

кандидат фізико-математичних наук
Сухов Руслан Володимирович,
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
заст. декана фізико-енергетичного факультету з наукової роботи.

Захист відбудеться “ 20 ” грудня 2016 р. о 14 годині 00 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01 в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108 м. Харків, вул. Академічна, 1.

Автореферат розіслано “ 09 ” листопада 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01



Мануйленко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Гафній - це сріблясто-білий метал (елемент IV групи Періодичної системи), який характеризується унікальним комплексом фізико-механічних властивостей: високими температурою плавлення, міцністю і пластичністю, особливими нейтронно-фізичними характеристиками, радіаційною та корозійною стійкістю у воді при підвищених тиску і температурі. Завдяки цим характеристикам, гафній і сплави на його основі знаходять застосування в атомному реакторобудуванні, хімічній промисловості, авіаційній та ракетній техніці, тощо.

Гафній технічного рівня чистоти, який отримують при промисловому виробництві, не завжди задовольняє вимогам новітніх технологій. Для використання в електроніці, радіотехніці потрібна висока домішкова чистота металу, яка може бути досягнута при проведенні додаткових процедур рафінування. Дослідження високочистих зразків надають можливість більш правильно оцінити фізико-механічні властивості, пов'язані з власною природою металів.

Обґрунтування фізичних закономірностей процесів взаємодії домішок з гафнієм при зонній плавці, отримання високочистого за вмістом домішкових та кристалічних дефектів матеріалу, дослідження фізико-механічних властивостей зразків, розробка комплексних методів очищення і пов'язана з цим можливість накопичення результатів, перспективність більш широкого використання металу – всі ці напрямки визначають актуальність роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові результати, які представлені в дисертації, сприяють вирішенню завдань, сформульованих у державних документах і галузевих програмах, наприклад, в «Енергетичній стратегії України на період до 2030 року», затвердженій Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15.03.2006 р. № 145.

Дослідження виконані автором у 2008-2015 рр. в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України в рамках наступних державних програм:

- Програма робіт з атомної науки і техніки ННЦ ХФТІ на період 2001 - 2010 рр. і 2011 - 2015 рр., яка була затверджена Міністерством освіти і науки та НАН України, № держреєстрації 0111U008993;

- Цільова програма наукових досліджень НАН України «Науково-технічний супровід розвитку ядерної енергетики та застосування радіаційних технологій у галузях економіки» за Розпорядженням Президії НАН України від 31.05.2011р. № 365, № держреєстрації 0111U007505;

- Цільова програма наукових досліджень НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («Ресурс»), яка виконувалася за Постановою Кабінету Міністрів України від 08.10.2004 р. №1331 та за розпорядженням Президії НАН України № 131 від 25.02.2011 р., № держреєстрації 0104U006582, № держреєстрації 0107U009725.

Дисертант у зазначених роботах виступав в якості виконавця окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення фізичних закономірностей поведінки домішок при рафінуванні гафнію методом вертикальної безтигельної зонної плавки, отримання та дослідження високочистого полі- і монокристалічного гафнію з комплексом досконаліших фізичних та

механічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- проведенням розрахунків встановити ефективність рафінування гафнію при застосуванні методу безтигельної зонної плавки у вакуумі, для чого визначити рівноважні та ефективні коефіцієнти розподілу домішок малої концентрації (менше 0,2 мас. %), а також зміну їх вмісту з урахуванням випаровування;

- експериментально вивчити поведінку металевих та газових домішок в гафнії на стадіях високотемпературного прогрівання та рафінування методом зонної перекристалізації, провести дослідження з варіативністю технологічних параметрів (температура, питома потужність, остаточний тиск в робочій камері, швидкість проходження плавки, діаметр заготовки, тощо);

- розрахунковим методом та експериментально вивчити вплив електричного поля на розподіл домішок у злитку гафнію; отримати зразки, рафіновані методом зонної плавки в електричному полі;

- розробити та застосувати комплексну методику отримання високочистих монокристалічних зразків, що включає високотемпературний прогрів, зонну плавку з різною швидкістю, термоциклювання в області температури поліморфного перетворення;

- дослідити фізичні та механічні характеристики рафінованого полі- та монокристалічного гафнію, порівняти отримані результати з літературними даними.

Об'єкт дослідження: процеси взаємодії домішок з гафнієм в умовах дії зовнішніх факторів: температури, вакууму, електричного поля.

Предмет дослідження: структура, фізичні та механічні властивості гафнію в залежності від домішкового складу та впливу зовнішніх факторів.

Методи дослідження. Розрахунки в дисертаційній роботі проводилися в рамках відомих моделей і базувалися на фундаментальних основах фізики твердого тіла. При дослідженнях використовувався комплекс взаємодоповнюючих експериментальних методів фізики твердого тіла: безтигельна вакуумна зонна перекристалізація, лазерна мас-спектрометрія, дослідження механічних характеристик (мікротвердість, випробування на розтяг), вимір електроопору за чотирьохзондовою методикою, метод одновісного теплового потоку для дослідження теплопровідності, резонансна ультразвукова спектроскопія, рентгенографічні дослідження, металографія.

Наукова новизна одержаних результатів. Наукова новизна дисертаційної роботи визначається наступними результатами, які отримано вперше:

1. На основі розрахунків та експериментальних досліджень встановлено закономірності поведінки домішок малої концентрації (менше 0,2 мас. %) при рафінуванні гафнію методом вертикальної безтигельної зонної плавки в вакуумі, а саме: домішки зі значенням приведенного коефіцієнту випаровування $g > 0,5$ (Al, Fe, Ca, Mg, Cr, Cu) видаляються, в основному, за рахунок випаровування (їх концентрацію зменшено в 100...400 разів після двох плавок в вакуумі $1 \cdot 10^{-4}$ Па зі швидкістю 4...16 мм/хв); зменшення вмісту домішок з $g < 0,5$ (Zr, Mo, Nb) відбувається при зонному перерозподілі зі зміщенням їх в кінцеву частину зразка (концентрацію зменшено в 1,5...3,5 рази після трьох плавок зі швидкістю 1...2 мм/хв). Отримано високочисті зразки з вмістом гафнію 99,88 мас. %.

2. Встановлено кореляцію між зміною значень рівноважного коефіцієнта розподілу k_0 для домішок малої концентрації в гафнії та різницею атомних радіусів домішки і гафнії ($|r_i - r_{Hf}|$) в залежності від розташування елементів в Періодичній таблиці.

3. Розрахунковим методом та експериментально досліджено вплив електричного поля на процес рафінування гафнії методом зонної плавки. Встановлено, що при протилежному напрямку руху зони та прикладеного постійного електричного поля досягається найкраща ефективність очистки від домішок проникнення (концентрацію азоту зменшено в 60, вуглецю – 20, кисню – 2,5 рази в порівнянні з вихідним йодидним гафнієм).

4. Запропоновано та реалізовано комплексну методику отримання високочистих монокристалів гафнії, що поєднує високотемпературний прогрів, зонну плавку з різними швидкостями, термоциклювання в області температур поліморфного перетворення. На орієнтованих монокристалах визначено параметри решітки $a = 3,1950 \text{ \AA}$; $c = 5,0542 \text{ \AA}$; $c/a = 1,5819$; щільність дислокацій $\rho_d = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для йодидного гафнії $\rho_d = 4,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

5. Встановлено особливості механічних властивостей високочистого гафнії в температурному інтервалі 20...800 °С, а саме, виявлено значне роззміщення і пластифікацію матеріалу в порівнянні з йодидним та кальцієстермічним гафнієм – зниження при 20 °С значення умовної межі текучості $\sigma_{0,2}$ в 2 рази і збільшення відносного подовження δ на 70 %, велике зростання δ при температурах вище 500 °С (так при 600 °С для гафнії після зонної плавки $\delta = 82 \%$ проти $\delta = 38 \%$ для йодидного Hf, тобто збільшення δ на 115 %).

6. Показано, що підвищення чистоти матеріалу призводить до значного зниження величини залишкового питомого електроопору $\rho_0 = 0,982 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (для йодидного Hf $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$); збільшення максимуму теплопровідності ($\lambda_{\text{max}} \approx 53 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 26 К) і зміщення піка в сторону більш низьких температур (для йодидного – $\lambda_{\text{max}} \approx 39 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 28 К), яке припадає на область непружного розсіювання електронів на фононах; зменшення значення числа Лоренца $L = 3,05 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}$ (для йодидного $L = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}$).

7. Визначено відмінності в температурній залежності швидкості поширення поздовжнього ультразвуку в монокристалах гафнії, що обумовлено домішковою чистотою та структурною досконалістю. Зміна коефіцієнту поглинання ультразвуку $\Delta\alpha_L$ при частотах 20, 50 і 150 МГц пов'язана з дисипацією пружної енергії внаслідок домішкової чистоти (проявляється в нахилі кривих $\Delta\alpha_L$), дислокаційної структури і процесів дислокаційного тертя (найпомітніше при 50 МГц в наявності максимумів на кривих $\Delta\alpha_L$), фононного розсіювання (активізація при $T = 120 \text{ К}$, що найбільш помітно при 20 МГц).

Практичне значення отриманих результатів. Одержані в роботі результати по рафінуванню гафнії методом безтигельної зонної перекристалізації і вивченню фізико-механічних властивостей можуть бути використані в наукових дослідженнях в галузі фізики твердого тіла та матеріалознавства. Розроблений метод отримання високочистих монокристалів гафнії може бути застосовано при проведенні робіт з іншими хімічно активними металами.

Особистий внесок здобувача. Автор брав безпосередню участь в отриманні представлених в роботах [1-4, 6, 8, 12, 14, 18] розрахунків та експериментальних результатів з рафінування гафнію методом безтигельної зонної плавки, формулюванні фізичних закономірностей очистки металу, обробці даних при дослідженні властивостей, інтерпретації результатів, порівнянні з результатами інших робіт за тематикою досліджень, підготовці матеріалів до публікації та апробації результатів. У постановці завдання, обговоренні результатів, розробці методики рафінування гафнію брали участь науковий керівник здобувача доктор технічних наук М.М. Пилипенко та кандидат фізико-математичних наук П.М. В'югов.

У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить наступне: підготовка зразків для вивчення особливостей теплопровідності і електроопору гафнію в області низьких температур, аналіз результатів [10], підготовка та термомеханічна обробка зразків для дослідження механічних властивостей високочистого гафнію [5, 16, 19], порівняльний аналіз з характеристиками йодидного та кальцієтермічного гафнію [7, 17], підготовка зразків для проведення досліджень акустичних характеристик, інтерпретація результатів [9, 11, 13, 15].

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати дисертаційної роботи були представлені, обговорені та отримали позитивну оцінку на таких конференціях: XVIII, XIX та XX Міжнародних конференціях з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 2008, 2010, 2012 рр., Алушта; XIV Міжнародній конференції «Високочисті речовини і матеріали», 2011 р., Н. Новгород, Росія; I, II та III Міжнародних конференціях «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», 2011, 2013, 2015 рр., Харків; LV Міжнародній конференції «Актуальні проблеми міцності», 2014, Харків.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 наукових роботах, а саме в 7 статтях [1-7] та 12 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях [8-19]. Всі зазначені статті опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях, 1 стаття опублікована у спеціалізованому науковому виданні іноземної держави (Росія) [3]. Статті [1-6] опубліковано в наукових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science та задовольняють вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України до публікацій, на яких ґрунтується дисертація.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. В дисертації пронумеровано 144 сторінки, з них основний текст становить 129 сторінок. Дисертація містить 56 рисунків та 15 таблиць (з них 1 таблиця займає 1 окрему сторінку). Бібліографія включає 119 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** розкрито актуальність вибраної теми дисертації, визначено проблему дослідження, мета і задачі роботи, викладено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, повідомлено про особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

Розділ 1 «Огляд літератури» є оглядовим і складається з декількох підрозділів. В першому та другому підрозділах надаються відомості щодо сучасного стану виробництва металевого гафнію, застосування гафнієвих матеріалів, приведено дані про фізичні та хімічні властивості гафнію.

В третьому підрозділі розглянуто закономірності рафінування металів в вакуумі. При проведенні очистки домішки видаляються відповідно до відмінностей фізико-хімічних властивостей металу основи і домішкових елементів.

В четвертому підрозділі увагу надано існуючим фізичним методам рафінування металів (плавка, відпал, дистиляційні методи). Окремо розглядаються основи зонної перекристалізації, або зонної плавки. Метод засновано на практичному використанні явища різної розчинності домішок у твердому та рідкому станах основного компонента. Літературні відомості про процеси взаємодії домішок з гафнієм в області малих концентрацій обмежені, а для деяких відсутні.

У п'ятому підрозділі приведено результати досліджень фізико-механічних характеристик гафнію, які в значній мірі залежать від концентрації домішок проникнення, а також домішок тугоплавких металів. Властивості високочистого гафнію раніше майже не досліджувалися.

У підсумку на підставі аналізу літературних джерел сформульовано основні задачі дисертаційної роботи та напрямки їх вирішення.

В розділі 2 «Методи досліджень, експериментальне обладнання та матеріали» розглядається метод вертикальної безтигельної зонної плавки з електронно-променевим нагрівом в вакуумі ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) для рафінування гафнію, надається опис методів дослідження та обладнання.

В роботі в якості вихідного матеріалу використовувався йодидний гафній промислового виробництва марки ГФІ (вміст гафнію 99,58 мас. %). Результати елементного аналізу зразків отримано методом лазерної мас-спектрометрії при використанні енергомасаналізатора ЕМАЛ-2. Застосування газоаналізатора ЛЕСО ТС-600 дозволило визначити вміст азоту та кисню з точністю до $5 \cdot 10^{-8}$ ат. %. Для оцінки чистоти зразків проводилось знаходження значення відносного електроопору ($R_{\text{зал}}$) як відношення значень електроопору зразка при кімнатній (300 К) та гелієвій (4,2 К) температурах ($R_{\text{зал}} = R(300 \text{ К}) / R(4,2 \text{ К})$). На дифрактометрі ДРОН-1,0 методом розсіювання рентгенівського випромінювання досліджувалась структура. Вивчення механічних властивостей проводилось випробуванням на розтяг на установці «Instron-5581» при температурі 20 °С і на приладі 1246P-2/2300 в інтервалі температур 20...800 °С у високому вакуумі. Застосування імпульсної резонансної ультразвукової спектроскопії в інтервалі температур 78...300 К дозволило вивчити температурну залежність швидкості та коефіцієнту поглинання пружного поздовжньо-поляризованого ультразвуку.

Матеріали розділу опубліковано в роботах [1-4, 7].

У Розділі 3 «Фізичне обґрунтування процесу рафінування гафнію методом зонної плавки» приведено розрахунки ефективності процесу очищення, що включають визначення значень рівноважного та ефективного коефіцієнтів розподілу металевих домішок в гафнії, розрахунок приведенного коефіцієнта випаровування домішок при плавці в вакуумі, обчислення розподілу концентрацій домішок по довжині злитка після декількох проходів.

Неоднорідність концентрації по злитку пояснюється перерозподілом домішки між розплавом і твердою фазою при направленій кристалізації. Важливою характеристикою є рівноважний коефіцієнт розподілу домішки k_0 , який представляє відношення концентрації у твердій фазі C_S до концентрації в розплаві C_L : $k_0 = C_S / C_L$. Рівноважний коефіцієнт зазвичай визначають з подвійних діаграм стану «основа-домішка», але такі розрахунки є більш достовірними для великих концентрацій домішки. В дисертаційній роботі розрахунок k_0 в області малих концентрацій проводився згідно з окремим випадком формули Шредера - Ле Шательє для тугоплавких металів:

$$\ln \frac{C_L}{C_S} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_G} \right) = \theta, \quad \frac{C_L}{C_S} = e^\theta, \quad k_0 = \frac{C_S}{C_L} = 1/e^\theta, \quad (1)$$

де ΔH – мольна теплота плавлення домішки (Дж/моль); R – універсальна газова постійна ($R = 8,314$ Дж/моль·К); T_b – температура плавлення гафнію (К); T_G – вибране значення температури в залежності від виду діаграми стану.

Аналіз діаграм стану подвійних металевих систем на основі гафнію показав, що при зонній плавці внаслідок різної розчинності домішок в рідкій і твердій фазах буде відбуватись рафінування від усіх металевих домішок (для них $k_0 < 1$) і елементів проникнення (крім кисню). Результати розрахунків k_0 для металевих домішок за формулами (1) представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Розрахункові значення рівноважного коефіцієнта k_0 домішки в гафнії

Домішка	Zr	Al	W	Fe	Ca	Si	Mg	Mn	Cu	Mo	Ni	Nb	Ti	Cr
k_0	0,85	0,42	0,81	0,68	0,58	0,26	0,47	0,64	0,53	0,80	0,53	0,91	0,76	0,66

При аналізі процесів плавлення та поліморфного перетворення важливо звертати увагу на різницю атомних радіусів основи і домішки, а також на положення елементів в Періодичній системі. На рис. 1 показано зміну значень рівноважного коефіцієнту k_0 для домішок в залежності від порядкового номера елементу. Також для домішок представлено значення розмірного фактора Δr , які залежать від модулю різниці атомних радіусів гафнію (r_{Hf}) і домішки (r_i) та виражаються формулою:

$$\Delta r = \frac{|r_i - r_{Hf}|}{r_{Hf}} \cdot 100\% . \quad (2)$$

Для всіх періодів k_0 проходить через максимум. У четвертому періоді максимальні значення характерні для Sc і Ti, в п'ятому - Zr, Nb і Mo, в шостому - Ta, W, Re. Спостерігається підвищення максимального значення від третього до шостого періоду. Найбільші значення припадають на металеві елементи IV B і V B підгруп, які мають мінімальні значення розмірного фактора Δr і в найменшій мірі спотворюють кристалічну решітку. Дійсно, гафній утворює з Ti і Zr неперервні тверді розчини на всьому проміжку концентрацій і температур, а з Nb і Ta - неперервні тверді розчини в β -фазі і обмежені тверді розчини в α -фазі.

При зонній плавці необхідно, щоб швидкість кристалізації була більше швидкості дифузії домішки у твердій фазі основного матеріалу. У цьому випадку

рухомий фронт кристалізації відштовхує розчинену домішку швидше, ніж вона встигає рівномірно розподілитися в розплаві, і перед фронтом кристалізації виникає збагачений домішкою дифузійний шар.

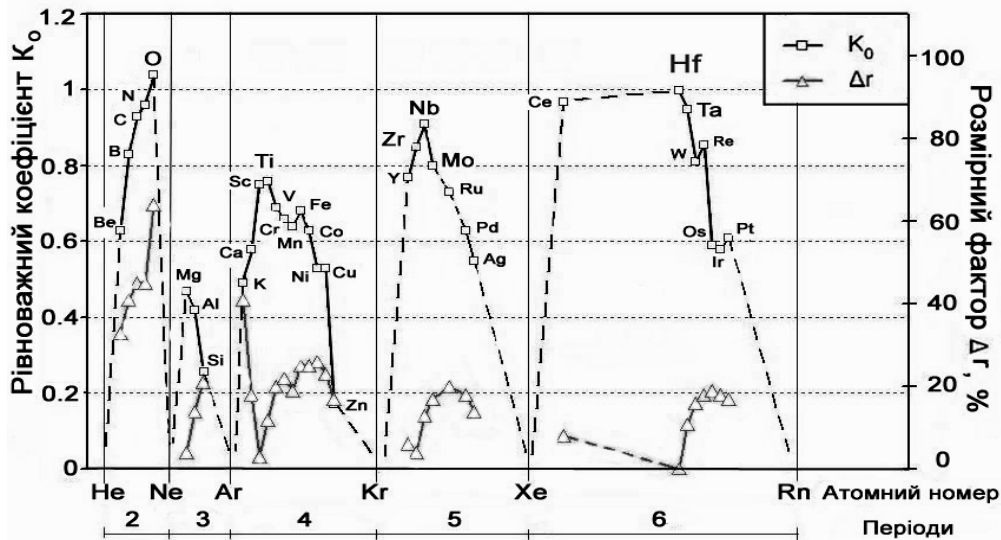


Рис. 1. Зміна значень рівноважного коефіцієнта розподілу k_0 і розмірного фактора $\Delta\Gamma$ для домішок малої концентрації в гафнії в залежності від їх розташування в Періодичній таблиці

Тому основною характеристикою зонного розподілу є ефективний коефіцієнт k_e , який обчислюється за формулою Бартон-Прима-Сліхтера:

$$k_e = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \cdot e^{-\frac{v\delta}{d}}}, \quad (3)$$

де v – швидкість переміщення зони, δ – товщина дифузійного шару, d – коефіцієнт дифузії домішки в розплаві.

За формулою (3) розраховано значення ефективного коефіцієнту розподілу k_e для основних металевих домішок у гафнії при проведенні плавки з різною швидкістю (табл. 2).

Таблиця 2

Розрахункові значення ефективного коефіцієнту розподілу k_e домішок при зонній плавці гафнію зі швидкістю v (в мм/хв)

Домішка	Zr	Al	W	Fe	Ca	Si	Mg	Mn	Cu	Mo	Ni	Nb	Ti	Cr	
k_e	$v=1$	0,89	0,50	0,86	0,74	0,65	0,32	0,55	0,72	0,61	0,85	0,61	0,94	0,81	0,73
	$v=2$	0,92	0,58	0,89	0,80	0,73	0,40	0,63	0,78	0,69	0,88	0,68	0,95	0,86	0,80
	$v=4$	0,96	0,73	0,94	0,89	0,84	0,57	0,77	0,87	0,81	0,94	0,81	0,98	0,92	0,88

При плавці в високому вакуумі, крім рафінування в результаті перерозподілу домішок при кристалізації, відбувається також очистка внаслідок випаровування тих домішок, що мають високий тиск насиченої пари при температурі плавлення гафнію. Охарактеризувати такий процес дозволяє приведений коефіцієнт випаровування g , який можна розрахувати за формулою:

$$g = \frac{2 \alpha_L \gamma p_0 V_b l}{17,16 \nu r_0 \sqrt{\frac{AT_b}{\eta}}}, \quad (4)$$

де α_L – коефіцієнт Ленгмюра, γ – коефіцієнт активності домішки, p_0 – тиск насиченої пари домішки при температурі плавлення гафнію, V_b – молярний об'єм основи, l – довжина зони, ν – швидкість плавки, r_0 – радіус розплаву, A – атомна вага домішки, T_b – температура плавлення гафнію, η – число атомів в молекулі пари домішки.

Для середньої частини злитку (т.з. квазістаціонарна зона з рівномірним розподілом концентрації) відношення вмісту домішки C_n до початкової концентрації C_0 після n проходів обчислюється за формулою, що може бути використана тільки у випадку малих концентрацій домішок (менше 0,2 мас. %):

$$C_n/C_0 = \left(\frac{k_e}{k_e + g} \right)^n. \quad (5)$$

Співвідношення (5) буде тим точніше, чим більше приведений коефіцієнт випаровування домішок g (процес випаровування стає помітним при $g > 0,5$). В табл. 3 представлено розрахунки приведенного коефіцієнта випаровування g та концентрації C_n за формулами (4, 5) для домішок після двох проходів зонної плавки зі швидкістю 2 мм/хв.

Таблиця 3

Розрахункові значення приведенного коефіцієнту випаровування g та концентрації C_n домішок після двох плавок зі швидкістю 2 мм/хв

Елемент	g	C_0 , мас. %	C_2 / C_0	C_2 , мас. %
Zr	0,0099	0,23	0,979	0,225
Al	402,81	0,004	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$
W	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,9999	0,0002
Fe	11,45	0,007	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	1502,23	0,01	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Si	89,72	0,004	$2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$
Mg	$3,85 \cdot 10^4$	0,004	$3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-13}$
Mn	$3,84 \cdot 10^3$	0,0003	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Cu	95,44	0,002	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Mo	$7,7 \cdot 10^{-3}$	0,07	0,98	0,0688
Ni	11,17	0,01	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Nb	$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,006	0,998	$5,98 \cdot 10^{-3}$
Ti	1,37	0,003	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Cr	79,13	0,003	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$

Аналіз значень рівноважного k_0 та ефективного k_e коефіцієнтів розподілу показує, що зонний перерозподіл домішок є більш ефективним при малих швидкостях (значення k_e в цьому випадку наближаються до значень k_0). Зменшення вмісту титану буде можливим в результаті випаровування (для нього $g > 0,5$), а

також деякого зміщення в кінцеву частину зразка. Зниження концентрації цирконію, ніобію, молібдену, вольфраму (для них $g < 0,5$) буде відбуватися тільки після багаторазової зонної перекристалізації. Хром характеризується високим тиском насиченої пари при $T = 2500 \text{ K}$ ($g = 79$), тому зменшення вмісту буде відбуватися в процесі випаровування. Розрахунок C_n/C_o для домішкових металів ІВ, ІІА, ІІІА, ІІІВ, ІІІВ підгруп періодичної системи (магній, кальцій, марганець, залізо, нікель, мідь, алюміній) показав, що процес рафінування повинен проходити досить успішно внаслідок випаровування (для цих домішок $g > 0,5$).

Матеріали розділу опубліковано в роботах [1, 3, 4].

У Розділі 4 «Експериментальне дослідження процесу очистки гафнію» розглядається рафінування методом безтигельної вертикальної зонної плавки з електронно-променевим нагрівом в високому вакуумі. Багатостадійний процес включав прогрівання та оплавлення заготовки зі швидкістю 16 мм/хв, багаторазове проходження зони в одному напрямку зі швидкостями від 1 до 8 мм/хв. На заключній стадії застосовувалося термоциклювання при температурах поблизу фазового переходу (2030 К), що дозволило отримати зразки з великими зернами розміром до 25 мм. Дослідження мікроструктури показало значне зменшення вмісту домішок в початковій і середній частині злитка. Розподіл домішок в квазістаціонарній частині злитка виявив такі особливості: 1) металеві домішки Zr, Mo, Fe, Ni, Ti, W, Nb рівномірно розподілилися; загальний вміст зменшився внаслідок випаровування та зонної перекристалізації на швидкості 1...2 мм/хв зі зміщенням домішок в кінцеву частину; 2) підтвердилися розрахунки про незначний вміст Al, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, Cr, які випаровувалися після двох-трьох плавок з високою швидкістю 8...16 мм/хв; 3) концентрація домішок проникнення незначно змінювалась по довжині, загальний вміст зменшився. Дані елементного аналізу наведено в табл. 4.

На рис. 2 представлено діаграму зміни вмісту домішок після зонної перекристалізації. Помітно значне зменшення концентрації легковидаляємих домішок (з $g > 0,5$) після плавки зі швидкістю 8 мм/хв (рис. 2, а) та поступове зменшення вмісту тугоплавких домішок (для яких $g < 0,5$) після плавки з малою швидкістю 2 мм/хв (рис. 2, б).

Таблиця 4

Елементний склад гафнію після проведення двох проходів зонної плавки (ЗП) зі швидкістю 2 мм/хв

Елемент	Вміст, мас. %		Елемент	Вміст, мас. %		Елемент	Вміст, мас. %	
	Вихідний	Після ЗП		Вихідний	Після ЗП		Вихідний	Після ЗП
Hf	99,58	99,86...99,88	Si	0,004	$< 4 \cdot 10^{-5}$	Nb	0,006	$4 \cdot 10^{-3}$
Zr	0,23	0,065...0,12	Mg	0,004	$< 5 \cdot 10^{-6}$	Ti	0,003	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Al	0,004	$< 1 \cdot 10^{-5}$	Mn	0,0003	$< 1 \cdot 10^{-5}$	Cr	0,003	$< 2 \cdot 10^{-5}$
W	0,0002	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Cu	0,002	$< 2 \cdot 10^{-5}$	N	0,003	$4 \cdot 10^{-4}$
Fe	0,007	$4 \cdot 10^{-5}$	Mo	0,07	0,011	O	0,03	0,022
Ca	0,01	$< 7 \cdot 10^{-6}$	Ni	0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	C	0,04	0,023

Рафінування гафнію від газових домішок відбувається внаслідок проходження процесів випаровування та перекристалізації (при дослідженні використовувався мас-спектрометр MX 7304A). Водень відходить на етапах попереднього прогрівання і зонної плавки з великою швидкістю (газоподібні H_2 , H_2O). Вуглець випаровується у вигляді газових молекул CO і CO_2 . Також відбувається зонний перерозподіл зі зміщенням в кінцеву частину карбідів металів. Азот видаляється у вигляді молекул газу N_2 при плавці. Деяке зменшення вмісту кисню відбувається на етапах прогрівання і плавлення в результаті утворення газоподібних молекул (CO , CO_2 , H_2O).

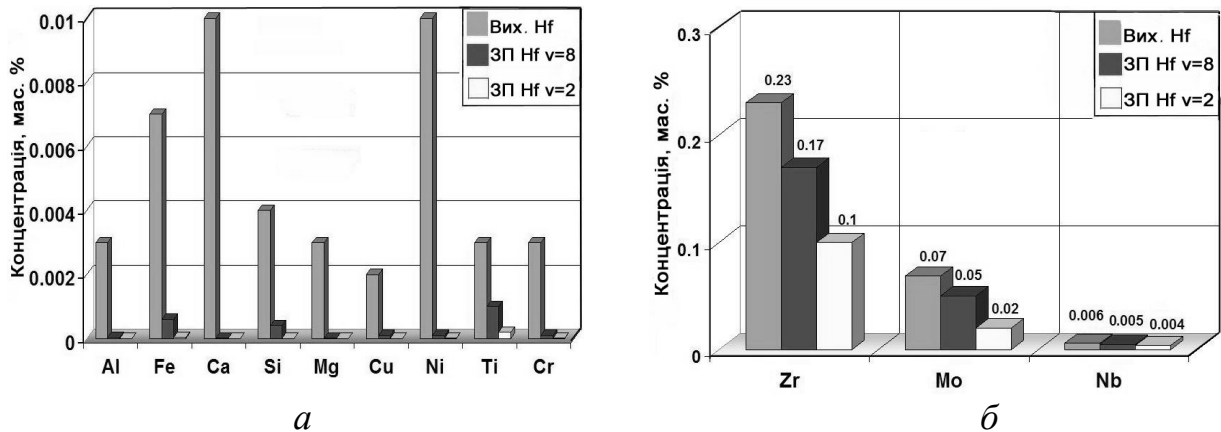


Рис. 2. Концентрація металевих домішок в гафнії після зонної плавки: а) тих, що легко випаровуються; б) тугоплавких

Також очищення відбувається внаслідок можливого утворення летючих оксидів металів AlO , Al_2O , HfO та зміщення при перекристалізації до кінцевої частини злитку тугоплавких оксидів (HfO_2 , ZrO_2 та ін.).

На рис. 3 представлено діаграму зміни вмісту домішок проникнення після етапів зонної плавки зі швидкістю 8 та 2 мм/хв.

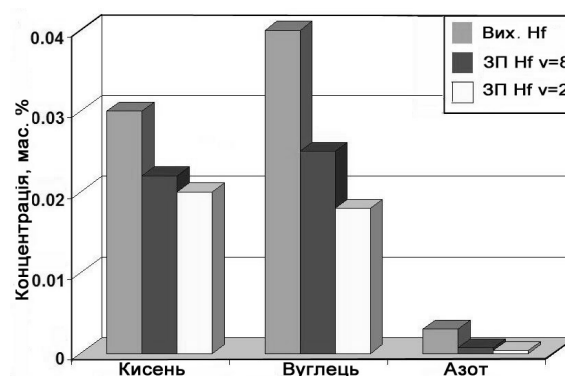


Рис. 3. Зміна концентрації газових домішок в гафнії після зонної плавки

Високочисті зразки після зонного рафінування характеризувалися вмістом гафнію на рівні 99,80...99,88 мас. %.

Вимірювання мікротвердості за Вікерсом H_v показало, що для вихідного йодидного гафнію $H_v = 2700...2850$ МПа, для зразка після зонної плавки з великою швидкістю $H_v = 2050...2200$ МПа, а для зразка після двох проходів зі швидкістю 2 мм/хв $H_v = 1200...1400$ МПа (це є ознакою значного покращення чистоти).

Вирощування зерен великого розміру проводилося при застосуванні термоциклювання. Металографічні і рентгенографічні дослідження дозволили вирізати орієнтовані монокристалічні зразки розміром $4 \times 4 \times 5$ мм. За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено параметри решітки рафінованого монокристалічного α -Hf: $a = 3,1950 \text{ \AA}$, $c = 5,0542 \text{ \AA}$, $c/a = 1,5819$, значення густини $\rho = 13,263 \text{ г/см}^3$. По ямкам травлення обчислено щільність дислокацій $\rho_d = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для монокристалу йодидного гафнія $\rho_d = 4,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$). Значення параметрів дозволили розрахувати відстані між основними кристалографічними площинами в решітці гафнію та щільність атомів на них (площинами найбільш щільної упаковки є призматичні з щільністю атомів $0,1238 \text{ \AA}^{-2}$).

Електроперенос застосовується з метою глибокого рафінування металів в твердому і рідкому станах (в основному, від домішок проникнення). Метод базується на здатності компонентів розчину до спрямованого зміщення під дією прикладеного постійного електричного струму. Рівняння (3) для ефективного коефіцієнта розподілу набуває вигляду (6), де D – коефіцієнт дифузії домішки при проведенні зонної перекристалізації в електричному полі, v' – швидкість переміщення іонів домішки:

$$k'_e = \frac{1 + \frac{v'}{v}}{1 + \left[\frac{1}{k_0} \left(1 + \frac{v'}{v} \right) - 1 \right] \cdot e^{-\frac{v\delta}{D} \left(1 + \frac{v'}{v} \right)}} \quad (6)$$

В роботі проведено розрахунок ефективності рафінування гафнію від домішок проникнення при застосуванні метода зонної перекристалізації в електричному полі (ЗПЕП), а саме, обчислено значення таких параметрів: рухливості іона U , швидкості переміщення іонів v' , рівноважного k_0 та ефективних коефіцієнтів k_e і k'_e (відповідно для методів ЗП і ЗПЕП). Розрахунки k'_e для ЗПЕП показали, що: 1) для газоутворюючих домішок (для яких значення ефективного заряду Z^* є від'ємним) очистка буде проходити більш інтенсивно при накладенні електричного поля проти напрямку плавки; 2) значення ефективного коефіцієнта для кисню стає меншим одиниці ($k'_e = 0,88$), а це передбачає можливість рафінування; 3) значення k'_e для вуглецю і азоту менші, ніж значення k_e , характерні для зонної плавки (параметри процесу зі швидкістю 2 мм/хв приведено в табл. 5).

Таблиця 5

Розрахункові значення основних параметрів при проведенні зонної плавки в електричному полі зі швидкістю $v = 2 \text{ мм/хв}$

Елемент	Характеристика								
	k_0	k_e при ЗП	$D, 10^{-4},$ $\text{см}^2/\text{с}$	Z^*	$U, 10^{-3},$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$v', 10^{-4},$ см/с	v'/v	k'_e при ЗПЕП	
								$\vec{E} \uparrow \vec{v}$	$\vec{E} \downarrow \vec{v}$
Кисень	1,034	1,02	10	- 1,0	4,6	6,9	0,21	1,15	0,88
Азот	0,923	0,96	1	- 1,1	0,51	0,76	0,023	1,02	0,95
Вуглець	0,926	0,96	3	- 0,63	0,88	1,3	0,04	1,03	0,95

Експерименти включали високотемпературний прогрів і оплавлення методом зонної плавки. Далі ЗПЕП проводилася зі швидкістю пересування зони 2...4 мм/хв, напруженість електричного поля становила $E = 0,15$ В/см, щільність струму $j = 800$ А/см², число проходів від одного до трьох.

Результати аналізу вмісту домішок проникнення наведено в таблиці 6. Помітно значне зниження після ЗПЕП вмісту кисню (з 0,02 до 0,011 мас. %) і вуглецю (0,022 і 0,0018 мас. % відповідно). Концентрацію азоту знижено в 60, вуглецю - 20, кисню – 2,5 рази в порівнянні з вихідним йодидним гафнієм.

Таблиця 6

Результати хімічного аналізу вмісту домішок проникнення в гафнії після зонної плавки в електричному полі

Елемент	Концентрація домішок, мас. %				Ефективність, C_0/C_2
	C_0 , йодидний Hf	C_n , Hf після ЗП	в Hf після ЗПЕП		
			C_1 (при $\vec{E} \uparrow \vec{v}$)	C_2 (при $\vec{E} \downarrow \vec{v}$)	
Кисень	0,03	0,02	0,013	0,011	2,5
Вуглець	0,04	0,022	0,0021	0,0018	20
Азот	0,003	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	60

Матеріали цього розділу опубліковано в роботах [1, 4, 6].

Розділ 5 «Дослідження властивостей високочистого гафнію» містить результати експериментів зі зразками рафінованого металу, інтерпретацію даних та порівняння з результатами інших робіт.

В першому підрозділі наведено відомості про дослідження механічних властивостей рафінованого гафнію. Температурні залежності межі міцності σ_B , умовної межі текучості $\sigma_{0,2}$ та відносного подовження δ для ЗП гафнію представлено на рис. 4 у порівнянні з кальцієтермічним та йодидним гафнієм.

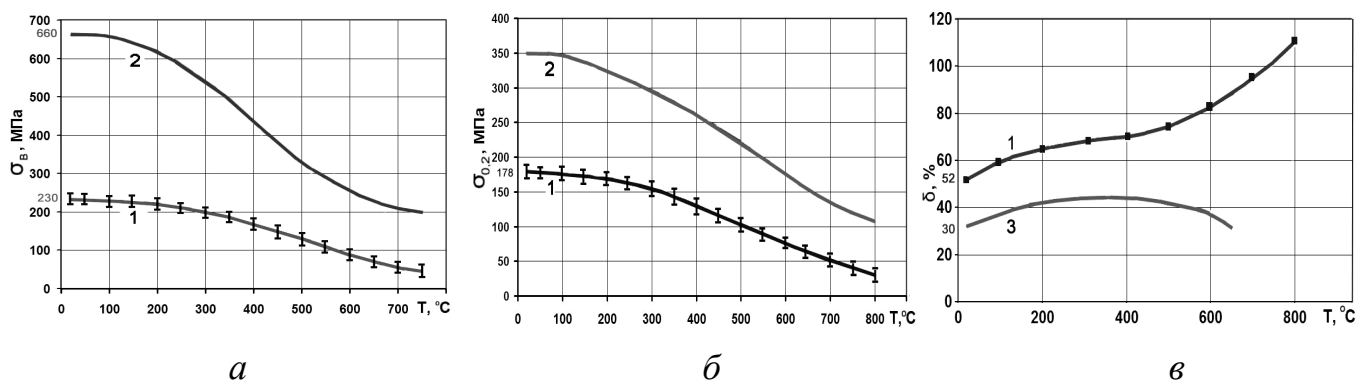


Рис. 4. Температурна залежність механічних характеристик

(а - межа міцності σ_B ; б - умовна межа текучості $\sigma_{0,2}$; в - відносне подовження δ) зразків зонноплавленого (1), кальцієтермічного (2) та йодидного (3) гафнію

Для рафінованого гафнію значення межі міцності σ_B в інтервалі температур 20...700 °С значно нижче, ніж виміряне на зразках кальцієтермічного гафнію (230 МПа проти 660 МПа при 20 °С, зниження значення в 2,9 рази; 92 МПа проти 260 МПа при 600 °С). Значення умовної межі текучості $\sigma_{0,2}$ для зонноплавленого гафнію також значно нижчі, чим для кальцієтермічного гафнію (178 МПа проти 350 МПа при 20 °С, зниження в два рази; 75 МПа проти 175 МПа при 600 °С). Більш

високими є значення відносного подовження δ . Так, значення δ при 20 °С для ЗП гафнію дорівнюють 52 % проти 30 % для йодидного Hf (збільшення δ на 70 %), при 600 °С для ЗП Hf $\delta = 82$ % проти $\delta = 38$ % для йодидного (збільшення δ на 115 %).

В другому підрозділі надано відомості про дослідження електроопору і теплопровідності високочистого гафнію при низьких температурах (4,2...300 К). Температурні залежності залишкового питомого електроопору $\rho(T)$ для зразків зонноплавленого гафнію (№1 з $R_{\text{зал}} = 35$) та вихідного йодидного гафнію (№2, $R_{\text{зал}} = 22$) представлено на рис. 5 (а) разом з літературними даними для зразків гафнію з $R_{\text{зал}} = 8,6$.

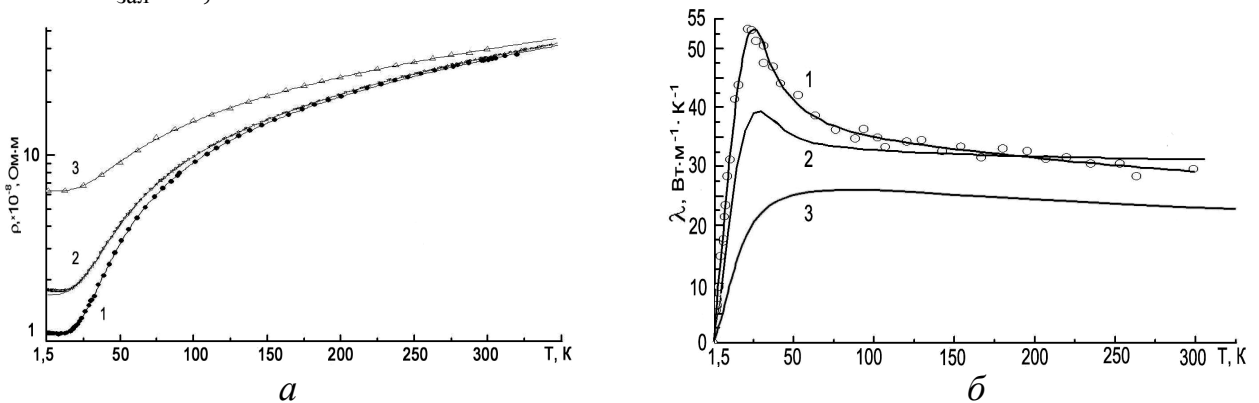


Рис. 5. Температурна залежність залишкового питомого електроопору (а) та теплопровідності (б) гафнію: 1 – Hf після ЗП; 2 – йодидний Hf; 3 – літературні дані

Підвищення чистоти матеріалу позначилося на суттєвому зниженні величини залишкового питомого електроопору $\rho_0 = 0,982 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (для йодидного Hf $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8}$ Ом·м).

Температурні залежності теплопровідності $\lambda(T)$ зразків №1 і №2 наведені на рис. 5 (б) разом з літературними даними для зразка гафнію з $R_{\text{зал}} = 8,6$. По мірі покращення чистоти максимум теплопровідності збільшується по значенню і має тенденцію зміщення в сторону більш низьких температур (це припадає на область непружного розсіювання електронів на фононах). Для рафінованого зразка максимум теплопровідності $\lambda_{\text{max}} \approx 53$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ спостерігався при $T_{\text{max}} \approx 26$ К; для зразка йодидного гафнію – $\lambda_{\text{max}} \approx 39$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ при $T_{\text{max}} \approx 28$ К. Відмінність в чистоті позначилась на значенні числа Лоренца (для ЗП гафнію $L = 3,05 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻², для йодидного – $L = 3,41 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

В третьому підрозділі розглядаються акустичні властивості полі- та монокристалічного гафнію (рафінованого та йодидного). На рис. 6 представлено температурну залежність швидкості поздовжнього V_L ультразвуку з частотою 50 МГц. Для монокристала високочистого гафнію характерні більш великі значення швидкості поширення поздовжнього ультразвуку в порівнянні з монокристалом йодидного гафнію (при температурі 300 К різниця в значеннях складає ~ 5 %), що пояснюється більш високою домішковою чистотою та меншою щільністю дислокацій. На рис. 7 приведено діаграми температурної залежності зміни коефіцієнту поглинання поздовжнього ультразвуку $\Delta\alpha_L$ для монокристалів йодидного та рафінованого гафнію. Графіки досліджень з частотою 20, 50 і 150 МГц характеризують прояв дисипації пружної енергії, що пов'язано з домішковою чистотою (проявляється в нахилі кривих), дислокаційною структурою і процесами

дислокаційного тертя (найпомітніше при дослідженнях з частотою 50 МГц – в наявності максимумів $\Delta\alpha_L$ і вигляді кривих), фононним розсіюванням (активізація розсіювання при $T = 120$ К, найбільш помітно при 20 МГц).

Таким чином, проведені дослідження виявили комплекс досконаліших фізичних та механічних властивостей рафінованого гафнію в порівнянні з йодидним та кальцієтермічним гафнієм (міцність, пластичність, мікротвердість, структура, низькотемпературні електро- та теплопровідність, акустичні характеристики).

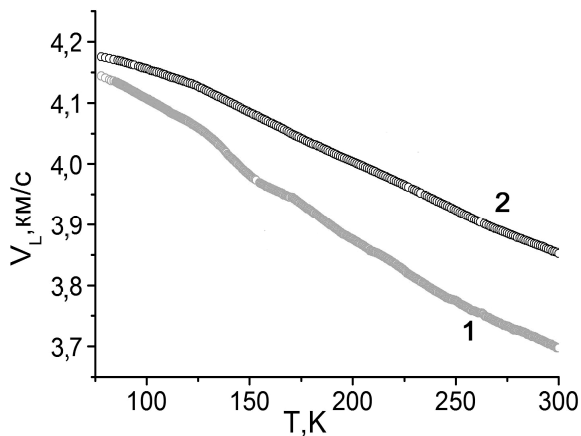


Рис. 6. Температурна залежність швидкості поздовжнього ультразвуку V_L з частотою 50 МГц в монокристалах йодидного (1) та ЗП гафнію (2)

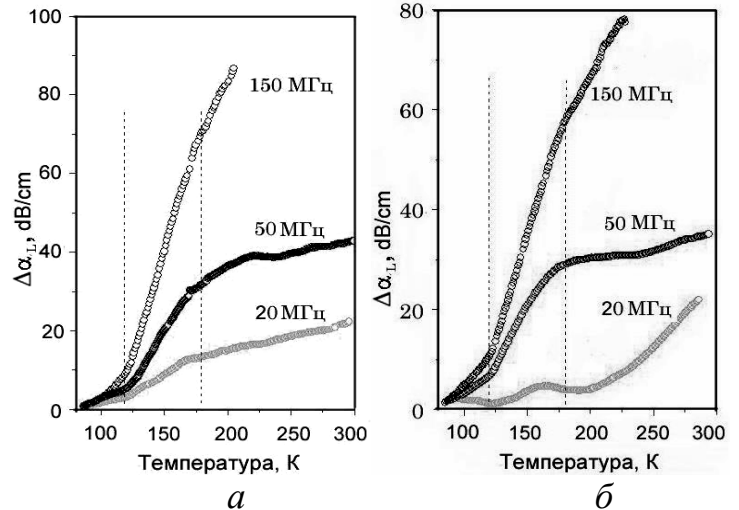


Рис. 7. Температурна залежність зміни коефіцієнту поглинання поздовжнього ультразвуку $\Delta\alpha_L$ для монокристалів йодидного (а) та ЗП гафнію (б)

Матеріали цього розділу опубліковано в роботах [2, 3, 5, 7].

ВИСНОВКИ

В результаті проведення розрахунків та експериментальних досліджень розв'язана важлива наукова задача визначення фізичних закономірностей поведінки металевих та газових домішок при рафінуванні гафнію методом вертикальної безтигельної зонної плавки, отримання та дослідження високочистих зразків полі-і монокристалічного гафнію з комплексом досконаліших фізичних та механічних властивостей. Найбільш важливі результати полягають у наступному:

1. На основі розрахунків та експериментальних досліджень встановлено закономірності поведінки домішок малої концентрації (менше 0,2 мас. %) при рафінуванні гафнію методом вертикальної безтигельної зонної плавки в вакуумі, а саме: домішки зі значенням приведенного коефіцієнту випаровування $g > 0,5$ (Al, Fe, Ca, Mg, Cr, Cu) видаляються, в основному, за рахунок випаровування (їх концентрацію зменшено в 100...400 разів після двох плавок в вакуумі $1 \cdot 10^{-4}$ Па зі швидкістю 4...16 мм/хв); зменшення вмісту домішок з $g < 0,5$ (Zr, Mo, Nb) відбувається при зонному перерозподілі зі зміщенням їх в кінцеву частину зразка (концентрацію зменшено в 1,5...3,5 рази після трьох плавок зі швидкістю 1...2 мм/хв). Отримано високочисті зразки з вмістом гафнію 99,88 мас. %.

2. Встановлено кореляцію між зміною значень рівноважного коефіцієнта розподілу k_0 для домішок малої концентрації в гафнії та різницею атомних радіусів домішок і гафнії ($r_i - r_{Hf}$) в залежності від розташування елементів в Періодичній таблиці.

3. Вперше розрахунковим методом та експериментально досліджено вплив електричного поля на процес рафінування гафнії методом зонної перекристалізації. Встановлено, що при протилежному напрямку руху зони та прикладеного постійного електричного поля досягається найкраща ефективність очистки від домішок проникнення (концентрацію азоту зменшено в 60, вуглецю – 20, кисню – 2,5 рази в порівнянні з вихідним йодидним гафнієм).

4. Вперше запропоновано та реалізовано комплексну методику отримання високочистих монокристалічних зразків гафнії, яка поєднує високотемпературний прогрів, зонну плавку з різними швидкостями, термоциклювання в області температур поліморфного перетворення. На орієнтованих монокристалах визначено параметри решітки $a = 3,1950 \text{ \AA}$; $c = 5,0542 \text{ \AA}$; $c/a = 1,5819$; щільність дислокацій $\rho_d = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для йодидного гафнію $\rho_d = 4,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

5. Вперше встановлено особливості механічних властивостей високочистого гафнію в температурному інтервалі 20...800 °С, а саме, виявлено значне розміцнення і пластифікацію матеріалу в порівнянні з йодидним та кальцієтермічним гафнієм – зниження при 20 °С значення умовної межі текучості $\sigma_{0,2}$ в 2 рази і збільшення відносного подовження δ на 70 %, велике зростання δ при температурах вище 500 °С (так при 600 °С для гафнію після зонної плавки $\delta = 82 \%$ проти $\delta = 38 \%$ для йодидного Hf, тобто збільшення δ на 115 %).

6. Вперше показано, що підвищення чистоти гафнію призводить до значного зниження величини залишкового питомого електроопору $\rho_0 = 0,982 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (для йодидного Hf $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), збільшення максимуму теплопровідності ($\lambda_{\text{max}} \approx 53 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 26 К) та зміщення піка в сторону більш низьких температур (для йодидного – $\lambda_{\text{max}} \approx 39 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 28 К), що відбувалося в області непружного розсіювання електронів на фононах; зменшення значення числа Лоренца $L = 3,05 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}$ (для йодидного $L = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}$).

7. Визначено відмінності в температурній залежності швидкості поширення поздовжнього ультразвуку в монокристалах гафнію, що обумовлено домішковою чистотою та структурною досконалістю. Зміна коефіцієнту поглинання ультразвуку $\Delta\alpha_L$ при частотах 20, 50 і 150 МГц пов'язана з дисипацією пружної енергії внаслідок домішкової чистоти (проявляється в нахилі кривих $\Delta\alpha_L$), дислокаційної структури і процесів дислокаційного тертя (найпомітніше при 50 МГц в наявності максимумів на кривих $\Delta\alpha_L$), фононного розсіювання (активізація при $T = 120 \text{ К}$, що найбільш помітно при 20 МГц).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вьюгов П.Н. Получение высокочистых образцов гафния методом бестигельной зонной плавки / П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников**, Т.Ю. Рудычева // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). – 2009. – № 6 (64). – С. 19–24.

2. Исследование тепло- и электропроводности высокочистого гафния при низких температурах / Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников** // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2011. – Т. 33. – С. 301–309.
3. Production of High-Purity Hafnium and the Study of Some Its Properties / P.N. V'yugov, **О.Е. Kozhevnikov**, B.A. Merisov [et al.] // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2011. – V. 2011, № 7. – P. 616–621.
4. Рафинирование гафния методом зонной перекристаллизации с учетом испарения примесей / **О.Е. Кожевников**, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко, В.Д. Вирич // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Сер. фіз. “Ядра, частинки, поля”*. – 2013. – № 1069, вип. 4 (60). – С. 81–86.
5. Механические свойства высокочистого гафния / Л.С. Ожигов, П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников** [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* (20). – 2014. – № 1 (89). – С. 60–63.
6. **Кожевников О.Е.** Рафинирование гафния методом зонной плавки в электрическом поле / О.Е. Кожевников, П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (105). – 2015. – № 2 (96). – С. 89–94.
7. Peculiarities of mechanical properties of high-purity and iodide hafnium in temperature range 20-900°C / L.S. Ozhigov, N.N. Pilipenko, **О.Е. Kozhevnikov** [et al.] // *East Eur. J. Phys.* – 2015. – V. 2, № 1. – P. 60-62.
8. Вьюгов П.Н. Исследование процесса получения монокристаллов гафния методом зонной направленной кристаллизации / П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников**, Т.Ю. Рудычева // *Труды XVIII Межд. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению*. – Алушта. – 2008. – С. 262.
9. Низкотемпературная и частотная зависимости поглощения продольного ультразвука в монокристаллическом гафнии / А.С. Булатов, П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников** [и др.] // *Труды XIX Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению*. – Алушта. – 2010. – С. 186–187.
10. Исследование тепло- и электропроводности высокочистого гафния при низких температурах / Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников** // *Труды XIX Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению*. – Алушта. – 2010. – С. 216–218.
11. Булатов А.С. Влияние структурных несовершенств монокристаллов α -Hf на температурную зависимость поглощения продольного ультразвука / А.С. Булатов, В.Ф. Долженко, **О.Е. Кожевников** [и др.] // *Труды XIV Междунар. конф. «Высокочистые вещества и материалы»*. – Нижн. Новгород, Россия. – 2011. – С. 149.
12. Исследование влияния примесного состава на свойства высокочистого гафния / **О.Е. Кожевников**, П.Н. Вьюгов, А.С. Булатов [и др.] // *Труды Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства»*. – Харьков, Украина. – 2011. – С. 31–32.
13. Исследование структурных несовершенств зонноплавленного гафния / **О.Е. Кожевников**, П.Н. Вьюгов, А.С. Булатов, А.В. Корниец // *Труды XX Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению*. – Алушта. – 2012. – С. 242.
14. Рафинирование гафния методом зонной плавки / **О.Е. Кожевников**,

П.Н. Вьюгов, Н.Н. Пилипенко, И.Г. Танцюра // Труды II Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – Харьков, Украина. – 2013. – С. 17.

15. Акустические свойства чистого гафния в интервале температур 78...300 К / А.С. Булатов, П.Н. Вьюгов, **О.Е. Кожевников** [и др.] // Труды II Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – Харьков, Украина. – 2013. – С. 26.

16. Механические свойства высокочистого гафния / Л.С. Ожигов, В.И. Савченко, **О.Е. Кожевников** [и др.] // Труды II Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – Харьков, Украина. – 2013. – С. 29.

17. Особенности прочностных и пластических свойств высокочистого и йодидного гафния в температурном интервале 20–900 °С / Л.С. Ожигов, В.И. Савченко, **О.Е. Кожевников** [и др.] // Труды LV Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности». – Харьков, Украина. – 2014. – С. 193.

18. **Кожевников О.Е.** Зонная плавка гафния в электрическом поле / О.Е. Кожевников, Н.Н. Пилипенко, П.Н. Вьюгов // Труды III Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – Харьков, Украина. – 2015. – С. 18.

19. Особенности механических свойств гафния различной чистоты / Л.С. Ожигов, Н.Н. Пилипенко, **О.Е. Кожевников** [и др.] // Труды III Междунар. конф. «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства». – Харьков, Украина. – 2015. – С. 19.

АНОТАЦІЯ

Кожевников О.Є. Рафінування гафнію методом безтигельної зонної плавки і дослідження його властивостей. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за фахом 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України. – Харків, 2016.

Метою дисертаційної роботи є визначення фізичних закономірностей поведінки домішок при рафінуванні гафнію методом вертикальної безтигельної зонної плавки, отримання та дослідження високочистого полі- і монокристалічного гафнію з комплексом досконаліших фізичних та механічних властивостей.

Проведено розрахунки та експериментальні дослідження рафінування гафнію, вивчено поведінку домішок при прогріванні, плавці з різною швидкістю та в електричному полі, визначено рівноважні та ефективні коефіцієнти розподілу домішок малої концентрації.

Розроблено метод отримання високочистих монокристалічних зразків.

Досліджено механічні властивості, електроопір та теплопровідність, акустичні характеристики моно- та полікристалічного гафнію.

Ключові слова: гафній, домішки, зонна плавка, монокристал, механічні та фізичні властивості.

АННОТАЦИЯ

Кожевников О.Е. Рафинирование гафния методом бестигельной зонной плавки и исследование его свойств. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” НАН Украины. – Харьков, 2016.

Целью работы являлось определение физических закономерностей поведения примесей при рафинировании гафния методом вертикальной бестигельной зонной плавки, получение и исследование высокочистого поли- и монокристаллического гафния с комплексом более совершенных физических и механических свойств.

Процесс рафинирования включал высокотемпературный прогрев, многопроходную зонную плавку со скоростью от 1 до 16 мм/мин, в т.ч. и в электрическом поле. Эксперименты проводились в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Па. В качестве исходного материала использовался йодидный гафний.

Проведены расчеты эффективности рафинирования гафния методом зонной перекристаллизации, которые включали определение значений равновесного и эффективного коэффициентов распределения примесей, а также изменение концентраций по длине слитка. Показано, что примеси со значением приведенного коэффициента испарения $g > 0,5$ (Al, Fe, Ca, Mg, Cr, Cu) удаляются из гафния, в основном, за счет испарения (концентрация уменьшена в 100...400 раз после двух плавок со скоростью 4...16 мм/мин); снижение содержания примесей с $g < 0,5$ (Zr, Mo, Nb) происходит за счет зонного перераспределения со смещением их в конечную часть образца (уменьшение концентрации в 1,5...3,5 раза после трех плавок со скоростью 1...2 мм/мин).

Установлена корреляция между изменением значений равновесного коэффициента распределения k_0 для примесей малой концентрации (менее 0,2 мас. %) в гафнии и разницей атомных радиусов ($|r_i - r_{Hf}|$) примесей и гафния в зависимости от расположения элементов в Периодической таблице.

Получены высокочистые образцы с содержанием гафния 99,80...99,88 мас. % (чистота йодидного гафния составляла 99,58 мас. % Hf). Значение относительного электросопротивления составляло $R_{\text{отт}} = R(300 \text{ K}) / R(4,2 \text{ K}) = 35$. Содержание циркония в наиболее чистых образцах – 0,065 мас. %.

Впервые расчетным методом и экспериментально определено влияние электрического поля на процесс рафинирования гафния при зонной плавке. При противоположном направлении движения зоны и приложенного постоянного электрического поля достигается наилучшая эффективность очистки от примесей внедрения (концентрация азота снижена в 60, углерода – 20, кислорода – 2,5 раза по сравнению с исходным йодидным гафнием).

В работе предложена и реализована комплексная методика получения высокочистых монокристаллических образцов гафния, включающая высокотемпературный прогрев, процесс зонной плавки с различными скоростями, термоциклирование в области температур полиморфного превращения. Исследованы ориентированные монокристаллические образцы, определены параметры кристаллической решетки ($a = 3,1950 \text{ \AA}$; $c = 5,0542 \text{ \AA}$; $c/a = 1,5819$),

плотность дислокаций $\rho_d = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для йодидного гафния $\rho_d = 4,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

Впервые установлены особенности механических свойств высокочистого гафния в интервале 20...800 °С, а именно, выявлено значительное разупрочнение и пластификация рафинированного металла по сравнению с йодидным и кальциетермическим гафнием – при 20 °С снижение значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ в 2 раза и увеличение относительного удлинения δ на 70 %, большой рост δ при температурах выше 500 °С (так при 600 °С для зонноплавленного гафния $\delta = 82$ % против $\delta = 38$ % для йодидного Hf, увеличение δ на 115 %).

Показано, что при повышении чистоты гафния значительно снижается значение остаточного удельного электросопротивления $\rho_0 = 0,982 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (для йодидного гафния $\rho_0 = 1,675 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), наблюдается увеличение максимума теплопроводности ($\lambda_{\text{max}} \approx 53 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при температуре 26 К) и смещение пика в сторону более низких значений температуры (для йодидного – $\lambda_{\text{max}} \approx 39 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 28 К), приходящееся на область неупругого рассеяния электронов на фононах, снижается значение числа Лоренца $L = 3,05 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$ (для йодидного – $L = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$).

Впервые определены различия в температурной зависимости скорости распространения продольного ультразвука в монокристаллах йодидного и зонноплавленного гафния, которые обусловлены примесной чистотой и структурным совершенством. Изменение коэффициента поглощения ультразвука $\Delta\alpha_L$ при частотах 20, 50 и 150 МГц связано с диссипацией упругой энергии вследствие примесной чистоты (проявляется в наклоне кривых $\Delta\alpha_L$), дислокационной структуры и процессов дислокационного трения (заметно при 50 МГц в наличии максимумов на кривых $\Delta\alpha_L$), фононного рассеяния (активизация при $T = 120 \text{ К}$, что наиболее заметно при 20 МГц).

Ключевые слова: гафний, примеси, зонная плавка, монокристалл, механические и физические свойства.

ABSTRACT

Kozhevnikov O.E. Hafnium refining by crucibleless zone melting and study of its properties. - Manuscript.

Thesis for scientific degree of a candidate of sciences (Physics & Mathematics) by specialty 01.04.07 – Solid state physics. – National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2016.

The dissertation is devoted to the determination of physical laws of impurity behavior under the hafnium refining by a zone melting method, and to the obtaining and investigations of the poly- and monocrystalline high-purity hafnium with complex of improved physical and mechanical properties.

The calculations and experimental research of the refining efficiency were performed. The behavior of impurities during heating and zone melting at different rates (as well as in an electric field) was studied. The values of the equilibrium and effective distribution coefficients for impurities were determined.

A method for producing of high-purity single-crystal samples was developed.

The mechanical and physical properties of hafnium samples were studied.

Keywords: hafnium, impurities, zone melting, single crystal, mechanical and physical properties.