

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

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Солопихін Дмитро Олексійович**

УДК 669.054.2

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **ВИСОКОЧИСТІ МЕТАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

---

Науковий керівник: Ковтун Геннадій Прокопович, доктор фізико-математичних наук, професор.

Харків - 2021

## АНОТАЦІЯ

Солопихін Д. О. «Високочисті метали для низькофонових сцинтиляторів». - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. – Харків, 2021.

Дисертація присвячена розробці комплексного методу і пристроїв, для отримання високочистих Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ , які в високочистому вигляді є компонентами низькофонових сцинтиляторів. У дисертації наведені результати розрахункових методів досліджень дистиляційного процесу рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ . За результатами проведених досліджень закономірностей змінення концентрації домішкових елементів в розплавах, в залежності від долі залишку, й конденсатах - від долі перегонки Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ , встановлені технологічні прийоми для зменшення вмісту легколетких і важколетких металевих домішок, а також домішок проникнення (газових і вуглецю). Показано високу ефективність розробленого комплексного методу рафінування, що включає прогрів, фільтрацію і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр, для глибокого очищення природного і ізотопно-збагаченого кадмію і дистиляцію в рідку фазу для свинцю.

Викладено результати проведених експериментальних досліджень з рафінування кадмію (в тому числі ізотопно-збагаченого  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) дистиляцією через хімічно активний гетерний фільтр. Показано, що даний спосіб рафінування дозволяє знизити вміст домішок проникнення (азот, кисень, вуглець) більш ніж на порядок і в 2 ... 5 разів зменшити вміст ряду металевих домішок, в порівнянні з дистиляцією без фільтра. Описано спеціально

розроблений пристрій для проведення даних експериментів, який дозволив отримати дослідні партії високочистих зразків Cd чистотою  $> 99,9995$  мас. % і  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  чистотою  $> 99,999$  мас. %. Завдяки вперше розробленій методиці глибокого рафінування дорогих ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  вдалося знизити рівень їх безповоротних втрат до  $< 1$  %.

Представлені результати експериментальних досліджень по вперше розробленій комплексній методиці рафінування такого унікального матеріалу, як археологічний свинець, за допомогою спеціально розробленого дистиляційного пристрою, на який отримано патент України. Отримано дослідну партію надчистого археологічного свинцю чистотою  $> 99,9996$  мас. %.

Вирішено проблему не механічного подрібнення отриманих крупно розмірних дистилятів. "Сипучі" гранульовані високочисті метали, зручні у використанні, ними легко оперувати без небезпеки внесення забруднення при підготовці вихідного завантаження заданого стехеометричного складу до синтезу компонентів і подальшого отримання напівпровідникових і сцинтиляційних монокристалів. В результаті вирішення цієї проблеми розроблено і запатентовано спеціальний пристрій для гранулювання високочистих Cd і Pb, який дозволяє з великорозмірних дистилятів отримувати гранули краплеподібної форми, зберігаючи при цьому чистоту отриманих дистилятів.

Методом лазерної мас-спектрометрії зроблений аналіз отриманих високочистих Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  і  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  на вміст основних регламентованих домішок, що впливають на оптичні й сцинтиляційні властивості сцинтиляторів. Показано, що отримані високочисті Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  і  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  задовольняють всім вимогам, що пред'являються до чистоти вихідної сировини для отримання з неї оксиду і подальшого вирощування сцинтиляційних кристалів.

З отриманих при виконанні дисертаційної роботи високочистих ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  (66,4%),  $^{116}\text{Cd}$  (82,2%) та археологічного свинцю, методом Чохральського вирощені високоякісні сцинтиляційні кристали вольфраматів кадмію  $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$  (в Інституті неорганічної хімії ім. Миколаєва, м .

Новосибірськ, Росія), а також свинцю  $^{apx}\text{PbWO}_4$  (в Інституті сцинтиляційних матеріалів, м. Харків), які успішно використовуються в якості світловода ( $^{apx}\text{PbWO}_4$ ) і сцинтиляторів ( $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$ ) в низькофонових експериментах для пошуку подвійного бета-розпаду  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  в Національній підземній лабораторії Гран Сассо (Італія).

В результаті досліджень деяких властивостей отриманих кристалів, показано, що запропонована в дисертаційній роботі комплексна методика отримання надчистих компонентів зіграла важливу роль при вирощуванні кристалів і дала можливість отримати високоякісні радіоактивності сцинтиляційні кристали з високими оптичними та сцинтиляційними характеристиками.

Крім того, в роботі наведені результати досліджень пластичної деформації кадмію різної чистоти. Вперше встановлено, що відповідно з раніше відомим явищем динамічного відновлення і рекристалізації при деформації кадмію виявлено ефект зростання зерен, пов'язаний з трансформацією енергії деформації в енергію росту зерен в чистих металах з низькою температурою рекристалізації. Формування структури в зразках кадмію, які деформують стисненням, відбувається під впливом деформаційного зміцнення і відновлювальних (знеміцнюючих) процесів: динамічного відновлення першого роду, динамічної полігонізації і динамічної рекристалізації. На особливість проходження динамічних знеміцнюючих процесів при стисканні зразків кадмію сильно впливає чистота вихідного металу.

Вперше досліджені низькотемпературні (77-300 K) ультразвукові властивості високочистого кадмію (> 99,999 мас. %), збагаченого до 66,4% ізотопом  $^{106}\text{Cd}$  і 82, 2% ізотопом  $^{116}\text{Cd}$ . Показано, що прецизійні вимірювання температурної залежності швидкостей поширення поздовжньої пружної звукової хвилі частотою 50 МГц виявляють ізотопічний ефект першого порядку, викликаний впливом мас ізотопів на фононний спектр. Лінійний ізотоп-ефект описаний за допомогою універсального співвідношення, що залежить тільки від середніх мас ізотопів в кристалах. Дослідження

температурних залежностей загасання позовжнього пружного ультразвуку, дозволили вперше виявити ізотопічний ефект другого порядку - ізотопічне фонон-фононне розсіювання й оцінити його безпосередній внесок в затухання звуку по фактору ізотопічного безладу.

**Ключові слова:** рафінування, дистиляція, гранулювання, високочистий кадмій, ізотопно-збагачений кадмій, археологічний свинець, низькофоновий сцинтилятор.

Список публікацій, у яких опубліковано **основні результати дисертації:**

1. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Свинаренко А.П., Вирич В.Д., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И. Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). 2008. № 1. С. 20-23.
2. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Высокочистые металлы для микро- и нанoeлектоники. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Декабрь 2008. № 6. Ч. 1. С. 33-37.
3. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators. // Functional materials. 2011. V. 18. № 1. P. 121-127.
4. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Зеленская В.И., Даневич Ф.А., Бойко Р.С., Нагорный С.С. Высокочистые материалы для разработки низькофоновых сцинтиляторов. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Апрель 2011. №11. С. 45-50.
5. Boiko R.S., Virich V.D., Danevich F.A., Dovbush T.I., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Nisi S., Samchuk A.I., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P. Ultrapurification of Archaeological Lead. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. №. 6. P. 645–648.

6. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Cappella F., Caracciolo V., Chernyak D.M., Cerulli R., Danevich F.A., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Kudovbenko V.M., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Nisi S., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., D.A. Solopikhin, Stenin Yu.G., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. Low background detector with enriched  $^{116}\text{CdWO}_4$  crystal scintillators to search for double  $\beta$  decay of  $^{116}\text{Cd}$ . // Journal of Instrumentation (06). 2011. P08011. 24 p.

7. Poda D.V., Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Cappella F., Caracciolo V., Castellano S., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., d'Angelo S., Degoda V.Ya., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Mokina V.M., Nikolaiko A.S., Nisi S., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., Solopikhin D.A., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D.  $\text{CdWO}_4$  crystal scintillators from enriched isotopes for double beta decay experiments. // Radiation Measurements. 2013. V. 56. P. 66-69.

8. Kondrik A.I., Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A. Influence of Zr-Fe getter filter on Cd and Zn deep refining of interstitial impurities. // Problems of Atomic Science and Technology. Ser.: Vacuum, pure materials, superconductors (20). 2014. № 1(89). P. 32-36.

9. Virich V.D., Gorbenko Yu.V., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Potina T.S., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Refining ancient lead by vacuum distillation. // East Eur. J. Phys. 2016. V. 3. № 4. P. 60-65.

10. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженко Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2017. № 1-2. С. 55-60.

11. Papirov I.I., Stoev P.I., Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A., Rudycheva T.Yr. Study of plastic deformation of cadmium. // East Eur. J. Phys. 2017.V. 4. № 2. P. 66-77.

12. Bulatov A.S., Kovtun G.P., Klochko V.S., Korniets A.V., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Longitudinal ultrasound velocity and attenuation in isotopically enriched cadmium. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. V. 40. № 11. P. 1465–1473. DOI:10.15407/mfint.40.11.1465.

13. Папиоров И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П., Липовская Ю.С. Изучение влияния скорости нагружения на пластическую деформацию кадмия. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2019. V. 41. № 6. P. 805–816. DOI: 10.15407/mfint.41.06.0805.

14. Пат. 94547 України, МПК C22B 9/04, C22B 9/02, C21C 1/00, C21C 7/10, F27D 7/00. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі // Щербань О.П., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № а201007761, заявл. 21.06.2010, опубл. 10.05.2011, Бюл. №9.

15. Пат. 131214 України, МПК B22F 9/10. Пристрій для гранулювання легкоплавких металів // Щербань О.П., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № u201807055, заявл. 23.06.2018, опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.

#### Список публікацій, які засвідчують **апробацію матеріалів дисертації**:

16. Бернабей Р., Вирич В.Д., Гринёв Б.В., Даневич Ф.А., Ковтун Г.П., Мокина В.М., Нагорная Л.Л., Нагорный С.С., Ниси С., Солопихин Д.А., Третьак В.И., Щербань А.П. Получение Cd и  $^{106}\text{Cd}$  высокой чистоты для сцинтилляторов  $\text{CdWO}_4$  и  $^{106}\text{CdWO}_4$ . // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 12 – 14 листопада 2008 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2008. С. 30, (доповідач).

17. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Glebovsky V.G. Production of high-purity metals. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 54-58, (участь в обговоренні).

18. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Glebovsky V.G. Purification of cadmium and lead for low-background scintillators. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 59-63, (доповідач).

19. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А. Получение высокочистых металлов для низкофоновых сцинтилляторов (Zn, Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ )WO<sub>4</sub>. // XIV конференция и VI школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 30 мая – 02 июня 2011 г.: Тезисы докладов / ИХВВ РАН, Н.Новгород, РФ, 2011. С. 10 (участь в обговоренні).

20. Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Разработка новых процессов глубокой очистки легкоплавких металлов. // II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 16 – 18 листопада 2011 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2011. С. 37, (доповідач).

21. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А. Глубокая очистка металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов. // Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15-18 сентября 2011 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2011. С. 16, (доповідач).

22. Солопихин Д.А., Ковтун Г.П., Щербань А.П. Получение высокочистых легкоплавких металлов для различного вида детекторов. // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 29 мая – 1 июня 2012 г.: Сборник материалов / ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2012. С. 542-543, (заочно).

23. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Даневич Ф.А., Пода Д.В., Полищук О.Г., Третьяк В.И. Разработка и создание низкофоновых сцинтилляционных детекторов на основе высокочистых материалов. // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и



радиационному материаловедению, 10 – 15 сентября 2012 г.: Труды / ННЦ ХФТИ, Алушта, Крым, 2012. С. 385-386, (участь в обговоренні).

24. Ковтун Г.П., Кондрик А.И., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Влияние геттерного фильтра Zr-Fe на глубокую очистку Cd и Zn от примесей внедрения. // 2-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 17 - 20 сентября 2013 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2013. С. 18, (доповідач).

25. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Акустические исследования изотопического эффекта в кадмии. // VV международная конференция "Актуальные проблемы прочности", 9-13 июня 2014 г.: Тезисы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2014. С. 145, (участь в обговоренні).

26. Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Папилов И.И., Рудычева Т.Ю., Солопихин Д.А., Стоев П.И., Щербань А.П. Динамический рост зерен в процессе деформации кадмия. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 22, (доповідач).

27. Папилов И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Исследование динамического роста зерен кадмия методом акустической эмиссии. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 23, (доповідач).

28. Вирич В.Д., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Рафинирование античного свинца дистилляцией в вакууме. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 23, (доповідач).

29. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пирожено Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // 4-я Международная конференция

"Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 11, (участь в обговоренні).

30. Булатов А.С., Клочко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Обнаружение явления изотопического рассеяния продольного ультразвука в высокочистом кадмии. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 18, (участь в обговоренні).

31. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Gorbenko Yu.V. Production of high-purity metals for low-background scintillators. // III International Conference «Innovative technologies In science and education. European experience», 12 - 14 November 2019.: Proceedings / Amsterdam, Netherlands, 2019. P. 237-241, (заочно).

## ABSTRACT

Solopikhin D.O. "High-purity metals for low-background scintillators".- Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.07 – solid state physics. – National Science Center "Kharkiv Institute of Physic and Technology" NAS of Ukraine. – National Science Center "Kharkiv Institute of Physic and Technology" NAS of Ukraine. – Kharkiv, 2021.

Thesis is dedicated to the development of complex method and instruments to obtain high-purity Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{arch}}\text{Pb}$  which in pure state are components of low-background scintillators. The thesis presents results of computational methods to study distillation process of Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{arch}}\text{Pb}$  refinement. Technological methods were established to reduce the composition of volatile and involatile impurities as well as interstitial impurities (gas and carbon) according to the results of studies of patterns of concentration changes of impurities in melts depending on fraction of residue and condensates – from the friction of Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{arch}}\text{Pb}$  distilling. The work demonstrates high efficiency of the developed complex method of refinement which includes heating, filtration and distillation, including distillation through getter filter for deep purification of natural and isotope-enriched cadmium and distillation into liquid phase for lead.

Results of experimental studies on cadmium refinement (including isotope-enriched  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) by distillation through chemically active getter filter are presented. It is shown that this method of refinement allows to reduce the composition of interstitial impurities (nitrogen, oxygen, carbon) by more than an order and reduce in 2.....5 times the composition of a number of metallic impurities compared to distillation without a filter. Specifically designed device for these experiments is described, which allowed to obtain pilot sets of high-purity samples of Cd with purity  $>99.9995$  mass% and  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  with purity  $>99.999$  mass%. Due to

the first developed technique of deep refinement of expensive isotope-enriched  $^{106}\text{Cd}$  and  $^{116}\text{Cd}$  it was possible to reduce the level of their irretrievable losses up to  $<1\%$ .

The results of experimental studies according to the first developed complex technique of refinement of such unique material as archeological lead are presented using specifically designed distillation instrument for which a patent of Ukraine was obtained. Pilot set of high-purity archeological lead with purity  $>99.9996$  mass% was obtained.

Problem of non-mechanical grinding of the obtained large-sized distillates is solved. “Bulk” grained high-purity metals are easy to use, easy to operate them without the risk of introducing contamination during preparation of initial load of the given stoichiometric composition for synthesis of components and further obtain of semi-conducting and scintillation monocrystals. As a result of solving this problem, a specific device was designed and patented to grind high-purity Cd and Pb which allows to obtain droplet-shaped grains from large-sized distillates, while maintaining the purity of the obtained distillates.

Obtained high-purity Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  and  $^{\text{arch}}\text{Pb}$  were analyzed using laser mass-spectrometry for the composition of main regulated impurities that affect optical and scintillation properties of scintillates. It is demonstrated that the obtained high-purity Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  and  $^{\text{arch}}\text{Pb}$  meet all the requirements set for the high-purity of initial raw material to obtain oxide from it and further grow of scintillation crystals.

High-quality scintillation cadmium tungstate crystals  $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$  (Nikolaev Institute of non-organic chemistry, Novosibirsk, Russia) as well as lead  $^{\text{apx}}\text{PbWO}_4$  (Institute of Scintillation Materials, Kharkiv) are grown using Czochralski method from high-purity isotope-enriched  $^{106}\text{Cd}$  (66.4 %),  $^{116}\text{Cd}$  (82.2 %) and archeological lead which are successfully used as optical fiber guide ( $^{\text{apx}}\text{PbWO}_4$ ) and scintillators ( $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$ ) in low-background experiments to search double beta decay  $^{106}\text{Cd}$  and  $^{116}\text{Cd}$  in Gran Sasso (Italy) National underground laboratory.

Based on studies of certain properties of the obtained crystals it is shown that the complex technique of obtaining high-purity components proposed in the thesis is

instrumental in crystal growth and allowed to obtain high-quality radio-pure scintillation crystals with high optical and scintillation characteristics.

Moreover, the work presents results of studies of plastic deformation of cadmium of various purity. It was found for the first time, that along with previously known phenomenon of dynamic recovery and recrystallization during cadmium deformation, a grain growth effect was discovered associated with transformation of deformation energy into grain growth energy in pure metals with a low recrystallization temperature. Generation of structure in cadmium samples which are deformed by compression occurs under effect of deformation strengthening and recovery (softening) processes: dynamic first-order recovery, dynamic polygonization and dynamic recrystallization. The specificity of dynamic softening processes during compression of cadmium samples is strongly affected by the purity of the initial metal.

Low-temperature (77-300 K) ultrasonic properties of high-purity cadmium (>99.999 mass%) enriched up to 66.4% in isotope  $^{106}\text{Cd}$  and 82.2% in isotope  $^{116}\text{Cd}$  were studied for the first time. It is demonstrated that precision measurements of temperature dependence of the propagation velocities of a longitudinal elastic sound wave with frequency of 50 MHz reveal a first-order isotopic effect caused by the influence of isotope masses on the phonon spectrum. Linear isotope effect is described using universal ratio which depends on average mass of isotopes in crystals. Study of temperature dependencies of decay of longitudinal elastic ultrasound allowed for the first time to detect isotopic effect of the second order – isotopic phonon-phonon scattering and estimate its direct contribution into the sound decay by the factor of isotopic disorder.

**Key words:** refinement, distillation, graining, high-purity cadmium, isotope-enriched cadmium, archeological lead, low-background scintillator.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                           | Стор. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>ВСТУП.....</b>                                                                                                                         | 17    |
| <b>РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПРОЦЕСІВ І МЕТОДІВ ГЛИБОКОГО РАФІНУВАННЯ СВИНЦЮ І КАДМІЮ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ .....</b> | 26    |
| 1.1. Вимоги до чистоти археологічного свинцю, природного та ізотопно-збагаченого кадмію для низькофонових сцинтиляторів .....             | 28    |
| 1.2. Методи отримання високочистого археологічного свинцю .....                                                                           | 28    |
| 1.2.1. Електролітичне рафінування свинцю .....                                                                                            | 29    |
| 1.2.2. Амальгамне рафінування свинцю .....                                                                                                | 29    |
| 1.2.3. Вакуумна дистиляція і прогрів свинцю .....                                                                                         | 30    |
| 1.2.4. Зонна перекристалізація свинцю .....                                                                                               | 33    |
| 1.2.5. Порівняння різних методів рафінування свинцю .....                                                                                 | 34    |
| 1.3. Методи рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію.....                                                                     | 35    |
| 1.3.1. Дистиляційні методи глибокого очищення кадмію .....                                                                                | 36    |
| 1.3.2. Глибоке очищення кадмію методом ректифікації .....                                                                                 | 39    |
| 1.3.3. Кристалізаційні методи глибокого очищення кадмію .....                                                                             | 41    |
| 1.3.4. Порівняння методів отримання високочистого кадмію .....                                                                            | 43    |
| 1.4. Висновки до розділу 1.....                                                                                                           | 44    |
| <b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ОБЛАДНАННЯ .....</b>                                                                                    | 46    |
| 2.1. Аналітичні методи досліджень .....                                                                                                   | 46    |
| 2.1.1. Аналіз домішкового складу досліджуваних зразків Cd і Pb ....                                                                       | 46    |
| 2.1.2. Дослідження десорбції (газовиділення) з кадмію .....                                                                               | 47    |
| 2.2. Методика металографічних досліджень .....                                                                                            | 48    |
| 2.3. Методи дослідження механічних властивостей кадмію .....                                                                              | 49    |
| 2.4. Методика ультразвукових досліджень природного і ізотопно-збагаченого кадмію .....                                                    | 50    |
| 2.5. Методики отримання і підготовки зразків для випробувань та                                                                           |       |

|                                                                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| аналітичних досліджень.....                                                                                                                             | 51        |
| 2.6. Методи вимірювання сцинтиляційних і оптичних властивостей кристалів .....                                                                          | 52        |
| 2.7. Устаткування для рафінування .....                                                                                                                 | 53        |
| 2.8. Висновки до розділу 2.....                                                                                                                         | 55        |
| <b>РОЗДІЛ 3. РОЗРАХУНКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РАФІНУВАННЯ КАДМІЮ І СВИНЦЮ .....</b>                                                                     | <b>56</b> |
| 3.1. Розрахунок ідеального процесу дистиляції кадмію і свинцю .....                                                                                     | 56        |
| 3.2. Розрахунок ефективності очищення розплаву від змінення початкової маси металу і ступеня очищення конденсату від долі перегонки.....                | 63        |
| 3.3. Розрахунок часової залежності подвійного сплаву при випаровуванні його у вакуумі .....                                                             | 67        |
| 3.4. Термодинамічні розрахунки для визначення впливу гетерного фільтру на процес дистиляційного очищення природного і ізотопно-збагаченого кадмію ..... | 71        |
| 3.5. Висновки до розділу 3.....                                                                                                                         | 74        |
| <b>РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАФІНУВАННЯ СВИНЦЮ, ПРИРОДНОГО І ІЗОТОПНО-ЗБАГАЧЕНОГО КАДМІЮ ДИСТИЛЯЦІЄЮ У ВАКУУМІ.....</b>                   | <b>76</b> |
| 4.1. Рафінування свинцю .....                                                                                                                           | 76        |
| 4.1.1. Вихідний матеріал .....                                                                                                                          | 76        |
| 4.1.2. Опис пристрою і особливостей процесу рафінування археологічного свинцю .....                                                                     | 78        |
| 4.1.3. Отримані результати рафінування археологічного свинцю .....                                                                                      | 81        |
| 4.2. Рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію .....                                                                                         | 83        |
| 4.2.1. Вихідні матеріали .....                                                                                                                          | 83        |
| 4.2.2. Опис пристрою і особливостей процесу рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію через гетерний фільтр.....                             | 85        |
| 4.2.3. Результати рафінування природного і ізотопно-збагаченого                                                                                         |           |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| кадмію .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 88  |
| 4.3. Гранулювання кадмію і свинцю .....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 93  |
| 4.3.1. Результати гранулювання кадмію і свинцю .....                                                                                                                                                                                                                                                             | 94  |
| 4.4. Висновки до розділу 4.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 97  |
| <b>РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ<br/>ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОЧИСТИХ ПРИРОДНОГО ТА<br/>ІЗОТОПНО-ЗБАГАЧЕНОГО КАДМІЮ І КРИСТАЛІВ (Cd, <math>^{106}\text{Cd}</math>,<br/><math>^{116}\text{Cd}</math>, <math>^{\text{арх}}\text{Pb})\text{WO}_4</math> ДЛЯ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ<br/>ДЕТЕКТОРІВ.....</b> | 99  |
| 5.1. Дослідження пластичної деформації природного кадмію з<br>використанням методу акустичної емісії .....                                                                                                                                                                                                       | 99  |
| 5.2. Дослідження ультразвукових властивостей високочистого кадмію,<br>збагаченого до 66,4% за ізотопом $^{106}\text{Cd}$ і до 82,2% за ізотопом $^{116}\text{Cd}$ .....                                                                                                                                          | 110 |
| 5.3. Сцинтиляційні характеристики отриманих кристалів (Cd, $^{106}\text{Cd}$ ,<br>$^{116}\text{Cd}$ , $^{\text{арх}}\text{Pb})\text{WO}_4$ .....                                                                                                                                                                 | 116 |
| 5.4. Висновки до розділу 5.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 120 |
| <b>ВИСНОВКИ.....</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 122 |
| <b>ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>                                                                                                                                                                                                                                                                          | 124 |
| <b>ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ..</b>                                                                                                                                                                                                                                                        | 140 |



## ВСТУП

**Актуальність теми.** Високочисті метали, в тому числі й легкоплавкі, знаходять широке застосування у фундаментальних дослідженнях і різних галузях науки та техніки.

Останнім часом високочисті речовини широко застосовуються в астрофізиці. Це пов'язано з експериментами в області дослідження елементарних частинок космологічного походження з метою розширення наших уявлень про навколишній нас світ, які в даний час становлять  $\sim 4\%$  від дійсного матеріального світу Всесвіту. До решти Всесвіту відносять так звані темну матерію (22%) та темну енергію (74%), про природу яких є вельми невиразні уявлення. Тому основні зусилля спрямовані на пояснення складу Всесвіту, зокрема, природи темної матерії, темної енергії; вивчення властивостей нейтрино і його ролі в розвитку Всесвіту; дослідження космічних випромінювань; пошуки гравітаційних хвиль і різних ефектів за межами стандартної моделі елементарних частинок. Важливість цієї проблеми підтверджується присудженою Нобелівською премією з фізики в 2015 році керівникам двох експериментальних груп, що вивчають властивості нейтрино і Постановою Президії НАН України №171 від 01.07.2015, де зазначено, що дослідження, які дозволяють вирішити сучасні проблеми фізики ядра і елементарних частинок є актуальними.

Експерименти спрямовані на реєстрацію часток темної матерії,  $2\beta$ -розпаду (який дозволяє вивчати властивості нейтрино) та інших рідкісних ядерних подій вимагають виконання як мінімум двох умов: перша - проведення експериментів глибоко під землею (існують більш 20 таких лабораторій) для зниження фону від космічних променів і друга - отримання високочистих речовин для створення низькофонових високочутливих детекторів(сцинтиляторів) і захисних екрануючих матеріалів від залишкового радіаційного впливу навколишнього середовища.

Щоб досягти високих властивостей сцинтиляційного детектора на кожному етапі його виробництва встановлюються дуже жорсткі вимоги. Особливо жорсткі вимоги ставляться на початковому етапі виробництва, тобто при отриманні надчистих компонентів.

У даній роботі розглядаються способи отримання високочистих природного Cd, Cd ізотопно-збагаченого  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  і археологічного Pb, які застосовуються в якості компонентів у світловодах, детекторах іонізуючих випромінювань та низькофонових сцинтиляторах. Крім високого ступеня радіоактивної чистоти (концентрація домішок K, Th, U і Ra  $<0,1$  ppt), дані метали, повинні мати високий ступінь чистоти і по відношенню до ряду домішкових елементів (Ni, Cu  $<0,2$  ppm; Fe, Mg, Mn, Cr, V, Co  $<2$  ppm), що погіршують оптичні та сцинтиляційні властивості сцинтиляторів. Зокрема, у разі рафінування дорогих ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ , до вище перерахованих вимог додається додаткова - мінімізація безповоротних втрат.

Тому, дослідження процесів глибокого рафінування та розробка нових комплексних методів отримання легкоплавких (Cd і Pb, в тому числі ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ ) металів високої чистоти, придатних для створення низькофонових сцинтиляторів, а також вивчення властивостей отриманих металів, є важливим і актуальним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась автором протягом 2008-2019 рр. в Національному науковому центрі "Харківський фізико-технічний інститут" і безпосередньо пов'язана з виконанням ряду державних і галузевих програм, проектів і договірних робіт:

1) НДР «Розвиток фізичних основ глибокого рафінування металів і створення на їх основі сплавів для атомної і термоядерної енергетики» на 2005-2010 рр. Робота виконувалась в рамках Відомчої тематики ННЦ ХФТІ. Шифр III-11-06 (ІФТТМТ). № держреєстрації 080906UP0010;

2) НДР «Розробка наукових основ отримання високочистих кристалічних і аморфних матеріалів на основі Be, Zr, Hf та інших металів з поліпшеними

фізико-механічними і радіаційними властивостями, які використовуються в ядерній фізиці та енергетиці» на 2011-2015 рр. Робота виконувалась в рамках Відомчої тематики ННЦ ХФТІ. Шифр III-11-11 (ІФТТМТ). № держреєстрації 0111U008993;

3) НДР «Фундаментальні наукові дослідження зі створення конструкційних та функціональних матеріалів з керованою структурою на основі чистих та надчистих металів (Zr, Hf, Be, Mg, Nb, Cd, Zn, Ag, Te, РЗМ та ін.) з властивостями, що забезпечують сталий розвиток та конкурентоспроможність ядерної енергетики та інших галузей економіки України» на 2016-2020 рр. Робота виконувалась в рамках Відомчої тематики ННЦ ХФТІ. Шифр III-1-16 (ІФТТМТ). № держреєстрації 0116U006366;

4) НТР «Розробка технологічного процесу очистки ізотопно-збагаченого кадмію до високого ступеня чистоти». Виконана за договором № 06/11 від 20 лютого 2008 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

5) НТР «Очистка зразків ізотопно-збагаченого кадмію до високого ступеня чистоти». Виконана за договором № 08/11 від 20 лютого 2008 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

6) НТР «Розробка способу отримання високочистого свинцю». Виконана за договором № 14/11 від 09 квітня 2008 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

7) НТР «Розробка процесу отримання і виготовлення дослідної партії високочистого археологічного свинцю». Виконана за договором № 11/11-2010 від 29 жовтня 2010 р. з Інститутом ядерних досліджень НАН України, м. Київ;

8) НТР «Очистка археологічного Рb для отримання кристалів РbWO<sub>4</sub>». Виконана на замовлення Національного інституту ядерної фізики (Рим, Італія) №7346 від 25 вересня 2017 року;

9) НДР «Розробка технології отримання монокристалів CdZnTe спектрометричної якості та детекторів на їх основі для діагностики та контролю процесів і обладнання АЕС». Робота виконувалась спільно з Інститутом монокристалів НАН України в період 2016-2018 рр., згідно з програмою НАНУ

«Наукове забезпечення розвитку ядерно-енергетичного комплексу та перспективних ядерних технологій». Шифр – «ГЕТТЕР». № держреєстрації 0116U001772.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є дослідження фізичних процесів глибокого рафінування та створення нових комплексних методів отримання природного Cd, ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  та археологічного Pb високої чистоти, придатних для одержання низькофонових сцинтиляторів, а також дослідження фізико-механічних властивостей високочистих компонентів і сцинтиляційних кристалів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1) Проаналізувати сучасні методи глибокого рафінування свинцю та кадмію, в тому числі ізотопно-збагаченого  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ , і провести порівняння характеристик цих методів;

2) Виконати розрахункові дослідження фізичних закономірностей поведінки домішок в процесі рафінування  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  різними методами дистиляції у вакуумі, в тому числі із застосуванням в процесі дистиляції хімічно активних гетерних фільтрів та дистиляції в рідку фазу;

3) За результатами розрахункових та аналітичних досліджень визначити оптимальні процеси рафінування  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ , з метою досягнення необхідного рівня їх чистоти;

4) Виконати експериментальні дослідження з рафінування  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ , комплексним методом, що включає ряд процесів: прогрів, фільтрацію, дистиляцію, в тому числі із застосуванням в процесі дистиляції хімічно активних гетерних фільтрів та дистиляцію в рідку фазу, а також отримати високочисті компоненти у вигляді гранул;

5) Провести дослідження фізико – механічних властивостей отриманих металів (Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ ) і низькофонових сцинтиляційних кристалів на їх основі.

**Об'єкт дослідження:** процеси рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  та їх фізико-механічні властивості.

**Предмет дослідження:** вплив домішкових елементів на дистиляційні процеси рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  і на властивості цих металів й сцинтиляційних кристалів на їх основі.

**Методи дослідження.** Для досягнення поставленої мети і вирішення завдань були використані наступні методи дослідження:

- 1) Розрахункові методи для визначення оптимальних схем рафінування дистиляцією у вакуумі, а також встановлення впливу гетера на процес дистиляції;
- 2) Експериментальні методи дистиляції Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  для отримання дослідних партій високочистих зразків;
- 3) Методи лазерної мас-спектрометрії (LMS), мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), а також атомно-абсорбційної спектроскопії для визначення домішкового складу металів;
- 4) Метод мас-спектрометрії для визначення газовиділення в кадмії;
- 5) Метод оптичної мікроскопії для вивчення структури отриманих зразків;
- 6) Метод акустичної емісії для вивчення механічних властивостей високочистого кадмію при його пластичній деформації;
- 7) Метод імпульсної ультразвукової спектроскопії для досліджень ізотопічних ефектів в кадмії;
- 8) Метод оптичної спектроскопії для досліджень властивостей кристалів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** При виконанні дисертаційної роботи були одержані вперше наступні нові результати:

- 1) Методом теоретично-розрахункових досліджень визначені процеси глибокого рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , придатних для високоякісних низькофонових сцинтиляційних кристалів;
- 2) З використанням комплексного процесу рафінування, що включає прогрів, фільтрацію і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр та у рідку фазу, отримані надчисті ( $> 99,999$  мас.%) зразки ізотопно-збагаченого кадмію ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) та археологічного Pb у гранульованому вигляді. Показано, що рафінування  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  дистиляцією з гетерним

фільтром дозволяє знизити, практично на порядок вміст домішок проникнення (азот, кисень, вуглець) і ряду металевих домішок, в порівнянні з дистиляцією без фільтру;

3) Встановлено, що при пластичній деформації високочистого Cd при кімнатній температурі спостерігається аномальний ефект зростання зерен, який різко збільшується із підвищенням чистоти кадмію й зменшенням швидкості деформації, що пов'язано з перерозподілом енергії пластичної деформації в енергію зростання зерен;

4) Проведені низькотемпературні (77 - 300 K) акустичні дослідження високочистих ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  та виявлені ізотопічні ефекти першого та другого порядку в швидкості поширення та загасанні повздовжніх хвиль в різних зразках кадмію;

5) Показано, що отримані з високочистих компонентів  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  сцинтиляційні кристали мають високе світлопропускання й енергетичну роздільну здатність детектора, які відповідають вимогам чутливих експериментів по дослідженню рідкісних ядерних подій в астрофізиці.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено процеси глибокого рафінування  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  (Пат. № 94547, № 131214) і одержані гранульовані високочисті (> 99,999 мас.%) зразки цих металів, які були використані в якості компонентів для створення низькофонових сцинтиляторів і світловодів на основі вольфраматів  $(\text{Cd}, ^{106}\text{Cd}, ^{116}\text{Cd}, ^{\text{арх}}\text{Pb})\text{WO}_4$ . Подібні сцинтилятори застосовувалися для пошуку подвійного бета-розпаду ядра  $^{116}\text{Cd}$  на низькофоновій спектрометричній установці в Солотвінській підземній лабораторії ІЯД НАН України, а останнім часом використовуються в підземній Національній лабораторії Гран Сассо (Італія), для пошуку подвійного бета-розпаду ядра  $^{106}\text{Cd}$ , з використанням кристала  $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$  в якості світловода. Також планується проведення вимірювань кристала  $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ , як низькотемпературного баллометра у Франції для пошуку темної матерії. Розроблений процес виготовлення та пристрій для гранулювання легкоплавких металів також використовувались для отримання напівпровідникових

монокристалів CdZnTe при виконанні спільних робіт з Інститутом монокристалів НАН України в період 2016-2018 рр. і монокристалів  $\text{Zn}^{82}\text{Se}$  при виконанні спільних робіт з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України та Національним інститутом ядерної фізики (Рим, Італія). Розвинені фізичні представлення фізико-механічних властивостей високочистих кадмію та його ізотопів.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати дисертації, відображені в роботах [1-31], отримані автором самостійно. Дисертант приймав безпосередню участь у постановці мети і завдань дисертаційної роботи, самостійно провів пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертаційного дослідження. Брав безпосередню участь у плануванні, підготовці та виконанні, наведених у дисертаційній роботі, розрахункових і експериментальних досліджень з рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , у розробці відповідних пристроїв для рафінування (Пат. № 94547) и подальшого гранулювання (Пат. № 131214) металів. Брав безпосередню участь в отриманні зразків для досліджень і вивчені їх структури, акустичних, механічних властивостей, аналізі і трактовці експериментальних результатів та підготовці наукових публікацій. У наукових роботах, опублікованих в співавторстві, дисертанту належить:

1) Розрахунок ефективності процесу дистиляційного очищення [2, 5, 9], температурних і часових режимів процесу дистиляції, обґрунтування застосування гетерних фільтрів в процесі рафінування [1-3, 8, 22, 24];

2) Участь у розробці дистиляційного пристрою для очищення археологічного свинцю [14] і проведенні експериментальних досліджень з рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) [2-4, 6-8, 10, 16-24, 29, 31] та археологічного свинцю ( $^{208}\text{Pb}$ ) [5, 9, 10, 14, 18, 20-23, 28, 31];

3) Участь в розробці пристрою для гранулювання високочистих компонентів і отриманні високочистих гранул [10, 15, 29];

4) Участь в дослідженнях властивостей отриманих металів та кристалів на їх основі [3, 4, 6, 11-13, 25-27, 30], обговоренні та аналізі отриманих результатів [1-31].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертації доповідалися і обговорювалися на наступних міжнародних конференціях:

- I та II Всеукраїнські конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», СММТ-2008 та 2011 рр., м. Київ [16, 20];

- 1st and 2nd International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», RPScint'2008 and 2009, INR, Kyiv [17, 18];

- XIV Конференция и VI школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 30.05-02.06.2011, г. Н.Новгород, Россия [19];

- III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 29.05-01.06.2012, г. Москва, Россия [22];

- XX Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства, 10-15.09.2012, м Алушта, Крим [23];

- VV Міжнародна конференція "Актуальні проблеми міцності" 9-13.06.2014, м. Харків [25];

- 1, 2, 3, 4 Міжнародні конференції «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», 2011, 2013, 2015, 2017 рр., м. Харків [21, 24, 26-30];

- III International Conference «Innovative technologies in science and education. European experience», 12 - 14 November 2019, Amsterdam, Netherlands [31].

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 31 наукова робота [1-31]: 11 статей у фахових наукових журналах, серед яких 8 включені до міжнародних наукометричних баз Scopus і Web of Science [1, 3, 5-8, 12, 13], 2 статті [2, 4] у науково-технічних журналах, що додатково характеризують дисертацію, а також 2



патенти України [14, 15], 16 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та національних наукових конференціях [16-31].

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і одного додатку. Повний обсяг дисертації становить 145 сторінок і включає в себе 30 рисунків, 18 таблиць. Список використаних джерел викладений на 15 сторінках налічує 139 найменувань.

## РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПРОЦЕСІВ І МЕТОДІВ ГЛИБОКОГО РАФІНУВАННЯ СВИНЦЮ І КАДМІЮ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ

Дисертаційна робота присвячена отриманню високочистих археологічного свинцю, природного та ізотопно-збагаченого кадмію, які є головними компонентами при створенні низькофонових сцинтиляторів і світловодів на основі вольфраматів даного ряду легкоплавких металів ( $\text{Cd}$ ,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ )  $\text{WO}_4$ , що застосовуються для досліджень подвійного бета-розпаду та інших ядерних подій [4].

Низькофонові сцинтиляційні детектори широко використовуються в експериментах, спрямованих на дослідження властивостей нейтрино, пошуку частинок темної матерії, рідкісних альфа- і бета-розпадів [32-39]. Відкриття явища осциляцій нейтрино в ряді експериментів [40] свідчить про наявність маси нейтрино і є першим експериментально виявленим ефектом за межами стандартної моделі елементарних частинок [41]. У той же час, вимірювання потоків нейтрино (в яких проявляються осциляції нейтрино) не здатні визначити значення мас і схему масових станів нейтрино. Пошуки безнейтринного подвійного бета-розпаду ( $0\nu 2\beta$ ) атомних ядер дають можливість оцінити масу нейтрино, визначити схему масових станів і природу нейтрино (частка Дірака або Майорани), перевірити закон збереження лептонного заряду [42-54]. Для дослідження подвійного бета-розпаду найбільший інтерес представляють сцинтилятори, що містять природний і ізотопно-збагачений кадмій ( $\text{Cd}$ ,  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ ) $\text{WO}_4$ . До ядер  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  викликаний особливий інтерес, тому що вони є одними з найбільш перспективних для пошуку  $2\beta$ -розпаду завдяки високій енергії розпаду і можливості збагачення методом центрифугування. Відомо, що чутливість визначення періоду напіврозпаду безнейтринного  $2\beta$ -розпаду прямо пропорційна ізотопному відносному вмісту радіонуклідів, тому, наприклад, збагачення досліджуваного матеріалу необхідним нуклідом на порядок

величини, може відповідно привести до пропорційного підвищення чутливості експерименту [45].

Більш того, сцинтилятори  $\text{CdWO}_4$  можуть бути використані в якості низькотемпературних сцинтиляційних болометрів з високою енергетичною роздільною здатністю (кілька кеВ), здатних ефективно розділяти  $\beta$ - і  $\alpha$ -частинки і таким чином ефективно гасити фон від внутрішнього і поверхневого радіоактивного забруднення детекторів [55, 56]. Сцинтилятори вольфрамату свинцю, зокрема з археологічного свинцю ( $^{apx}\text{PbWO}_4$ ) з низьким вмістом радіоактивного ізоотопу  $^{210}\text{Pb}$ , є перспективним матеріалом для розробки світловодів для низькофонових сцинтиляційних детекторів з кристалами  $\text{CdWO}_4$  [57].

Оскільки  $2\beta$ -розпад є вкрай малоймовірним процесом (характерні періоди напіврозпаду по двохнейтринному каналу перевищують  $10^{18}$  років, в той час як безнейтринний процес все ще не виявлено на рівні чутливості  $10^{23}$ - $10^{25}$  років і зараз обговорюються експерименти з чутливістю  $10^{26}$ - $10^{27}$  років), до рівня радіоактивного забруднення детекторів  $2\beta$ -розпаду пред'являються жорсткі вимоги. Радіоактивна забрудненість конструкційних матеріалів, а тим більше самого детектора (зокрема,  $^{40}\text{K}$ , і особливо дочірніми продуктами розпаду торію і урану:  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ), не повинна перевищувати  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  Бк / кг. Настільки низькі активності відповідають концентраціям калію менше 1 – 0,01 ppb, а урану і торію не більше 10 – 0,1 ppt. Вимірювання таких малих концентрацій є вкрай складним завданням і практично можливо лише за допомогою низькофонові ядерної спектрометрії. Жорсткі вимоги за рівнем чистоти пред'являються і до вмісту інших домішкових елементів, зокрема до домішок перехідних елементів, що призводять до погіршення оптичних і сцинтиляційних властивостей кристалів. Їх вміст не повинен перевищувати  $\sim (1 - 0,1)$  ppm.

При отриманні даних високочистих металів важливим завданням є підібрати метод, що дозволить виконати вимоги, як по хімічній і радіаційній чистоті, так і по мінімізації безповоротних втрат через високу вартість

матеріалів. Тому для визначення методу глибокого рафінування, були проведені дослідження і проаналізовано можливості різних методів очищення щодо кадмію і свинцю.

Вибір методу рафінування конкретного металу визначається його фізико-хімічними властивостями. Однак для отримання надчистих металів ефективним є поєднання різних за механізмом очищення методів, а не багаторазове повторення одного і того ж, навіть найефективнішого.

У розділі розглянуті сучасні методи глибокого рафінування Pb і Cd й досягнуті рівні чистоти, описані шляхи удосконалення відомих і дослідження нових методів рафінування, а також дано обґрунтування вибору комплексного процесу отримання високочистих археологічного свинцю, природного та ізотопно-збагаченого кадмію.

### **1.1. Вимоги до чистоти археологічного свинцю, природного та ізотопно-збагаченого кадмію для низькофонових скінтіляторів**

Як зазначено у вступі, основною галуззю застосування високочистих  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  є низькофонові скінтілятори, де до чистоти вихідних компонентів пред'являються особливі вимоги. Для синтезу сполук ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ )  $\text{WO}_4$ , ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ )  $\text{MoO}_4$  та інших потрібні вихідні елементи чистотою 99,999 мас. % і вище, в яких вміст основних домішок Fe, Mg, Mn, Cr, V,  $3 < 1 \text{ ppm}$ ; Ni, Cu  $< 0,2 \text{ ppm}$ . Вміст радіоактивних елементів, таких як K, Rb, Lu, La, Sm має бути  $< 0,1 \text{ ppm}$ , а U, Th  $< 1 \text{ ppb}$ . [58]. При цьому повинен бути великий вихід придатного продукту і мінімальні безповоротні втрати, через велику вартість цих матеріалів.

### **1.2. Методи отримання високочистого археологічного свинцю**

В літературі не описані методи отримання високочистого археологічного свинцю. У переважній більшості випадків вихідним матеріалом для отримання

високочистого свинцю, є свинець технічних сортів, наприклад марки С-0, в якому вміст окремих домішок знаходиться на рівні  $10^{-1} \dots 10^{-2}$  мас.%, що за рівнем чистоти приблизно збігається з нашим вихідним археологічним матеріалом. Але надмірне забруднення сучасного свинцю радіоактивним ізотопом  $^{210}\text{Pb}$  обмежує його застосування в сцинтиляторах, що використовуються в низькофонових експериментах. Радіоактивний  $^{210}\text{Pb}$ , активність якого може складати сотні і навіть тисячі бекерель на кілограм, утворюється в результаті розпаду природних радіонуклідів  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , які знаходяться в досить великій кількості в земних породах. Згодом активність  $^{210}\text{Pb}$  знижується (тому що період напіврозпаду  $^{210}\text{Pb}$  становить 22,3 року) і в свинці, зробленому сотні і тисячі років тому, вона може бути дуже низькою. В археологічному свинці, отриманому після закінчення сотень періодів напіврозпаду,  $^{210}\text{Pb}$  майже повністю відсутній. Таким чином, з огляду тільки на цю різницю, для рафінування археологічного свинцю можна використовувати відомі методи очищення сучасного свинцю, такі як електролітичне рафінування, амальгамне рафінування, вакуумна дистиляція і прогрів, зонна перекристалізація.

### 1.2.1. Електролітичне рафінування свинцю

У роботах [59, 60], присвячених отриманню свинцю високої чистоти, основним методом очищення практично від усіх домішок, крім олова, є електроліз. У ряді випадків свинець попередньо очищають від Cu, Ag, As, Sn, Sb пірометалургічними методами.

Електролітичне рафінування свинцю в сульфаміновому електроліті дозволяє отримати чистий свинець з сумарним вмістом шістнадцяти домішок рівним  $6,8 \cdot 10^{-5}$  мас.%, тобто який має чистоту не нижче 6N.

### 1.2.2. Амальгамне рафінування свинцю

Процес амальгамного рафінування свинцю складається з двох основних операцій:

а) переведення свинцю в амальгаму електролізом водного розчину його солі; при цьому відбувається часткове очищення свинцю від більш електронегативних металів, які накопичуються в електроліті;

б) електролітичне рафінування (анодного розчинення) амальгами з отриманням чистого катодного свинцю; при цьому відбувається очищення його від більш електропозитивних домішок.

Амальгамним методом може бути отриманий спектрально чистий свинець [61].

### 1.2.3. Вакуумна дистиляція і прогрів свинцю

Рафінування свинцю від окремих домішок прогрівом у вакуумі вивчалось в роботі [62]. При прогріванні свинцю у вакуумі при 500-1000 °С і  $10^{-1} - 10^{-2}$  мм рт. ст., As випаровується з розплаву і з підвищенням температури прогріву ефективність очищення збільшується. Так при 700 °С і двогодинній витримці в розплаві залишається тільки 0,08 мас. % As, а при 900 °С за 1,5 години - 0,02 мас. % As при вихідному вмісті  $C_0 = 0,21$  мас. %. Вi і Sb при 600 - 800 °С випаровуються не більше 20% від вихідного вмісту  $C_0$  за 6 годин (Sb) і 1,5 години (Vi), а при 1000 °С за 1 годину кількість домішок, що випарилися, збільшується до 40% в разі Sb ( $C_0 = 0,87$  мас. %) і 90% в разі Vi ( $C_0 = 0,14$  мас. %).

В роботі [63] вивчалася поведінка шести шкідливих домішок: Cd в інтервалі температур 400 - 800 °С, Mg - 600 - 900 °С, Te - 900 - 1100 °С, Sb, Vi - 1000 °С і Zn - 600 °С при дистиляції у вакуумі  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. протягом 1 - 2 год. Встановлено, що Cd ( $C_0 = 2$  мас. %) незначно випаровується при 400 - 500 °С і видаляється до 0,1% за 1 годину при 800 °С. Домішка Te ( $C_0 = 8$  мас. %) за 6 год. випаровується з розплаву при 900 °С до 0,03%, а при 1100 °С - 2 год. до 0,01%. Очищення від Mg при 600-800 °С і Sb, Vi при 1000 °С практично немає (при  $C_0 \sim 2$  мас. % для всіх трьох домішок). Домішка Zn випаровується при 600 °С тільки на 60%, а Mg починає випаровуватися тільки при 900 °С.

Для прогріву і дистиляції у вакуумі  $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. в роботі [64] використовувався технічний свинець марки С-0. Вибір температури дистиляції і прогріву технічного свинцю визначався швидкістю його випаровування (або тиском пари). Тривалість експерименту становила не більше 8 - 10 годин, температура дистиляції становила  $800^{\circ}\text{C}$ , прогрів проводився в інтервалі температур від  $800^{\circ}\text{C}$  до  $950 - 1000^{\circ}\text{C}$  ( $p \sim 1$  мм рт. ст.). Тривалість дистиляції становила 6,5 - 7 годин, при цьому випаровується близько  $1/3$ , а при прогріванні  $1/4 - 1/3$  від початкового завантаження свинцю. Середня швидкість випаровування технічного свинцю при  $800^{\circ}\text{C}$  становила  $5,6 \text{ г/см}^2 \cdot \text{годину}$ .

Експерименти з легованим свинцем проводилися тільки при  $850^{\circ}\text{C}$  з 40 - 50% - вим відгоном металу за 2,5 - 3 години і швидкості випаровування  $7 - 10 \text{ г/см}^2 \cdot \text{годину}$ .

Було встановлено, що Rh, Pd, Fe, Co, Cu, Be, Ni, Al, Ba, Sb і велика частина Sr, Ge, Sn, Mn, In, Ga, Ag конденсуються в залишку розплаву; домішки As, Cd, Na, Zn, Te, Li і велика частина Mg випаровуються і осідають на конденсаторі; Bi, Tl і Ca розподілилися майже однаково між залишком і конденсатом; Ag і Ga, концентрації яких в конденсаті та залишку незначні, відносяться до важколетких домішок; Ge, Sn, In, Mn при малих вихідних концентраціях ефективно видаляються дистиляцією.

Після дистиляції свинцю при  $800^{\circ}\text{C}$  конденсат став спектрально чистим за домішками Cu, Ag, і Zn. Очищення від домішки Bi дистиляцією практично немає.

Було зроблено припущення про можливість очищення свинцю від домішок, зазначених у ДЕСТ. Прогрівання при  $800 - 1000^{\circ}\text{C}$  повинне ефективно очистити його від As, Na, Zn і Mg, дистиляція при  $800^{\circ}\text{C}$  - від Fe і Sb, а домішки Ca і Bi потрібно видаляти іншими методами або значно знизити температуру дистиляції.

Цікаві дослідження глибокого рафінування ізотопно-збагаченого свинцю  $^{208}\text{Pb}$ . Так, в роботі [65] для отримання чистого ізотопного свинцю використовувався метод дистиляції у вакуумі. Рафінованим продуктом був

конденсат свинцю, при цьому в кубовому залишку залишилися важколеткі домішки, а легколеткі разом з основним металом перенеслися в зону конденсації.

Попередньо свинець завантажувався в кварцовий тигель високої чистоти з внутрішнім діаметром 5 мм і висотою 30 мм. Тигель опускався на дно кварцової трубки, діаметром 20 мм, нижня частина якої містилася в піч. Довжина печі становила 400 мм, діаметр робочої камери 50 мм. Дистиляцію  $^{208}\text{Pb}$  проводили при температурі випаровування  $\sim 550^\circ\text{C}$  у вакуумі  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. протягом 16 годин. Вакуумування системи здійснювалося через верхню частину кварцової трубки. Загальний вигляд устаткування для дистиляції  $^{208}\text{Pb}$  представлено на рисунку 1.1.

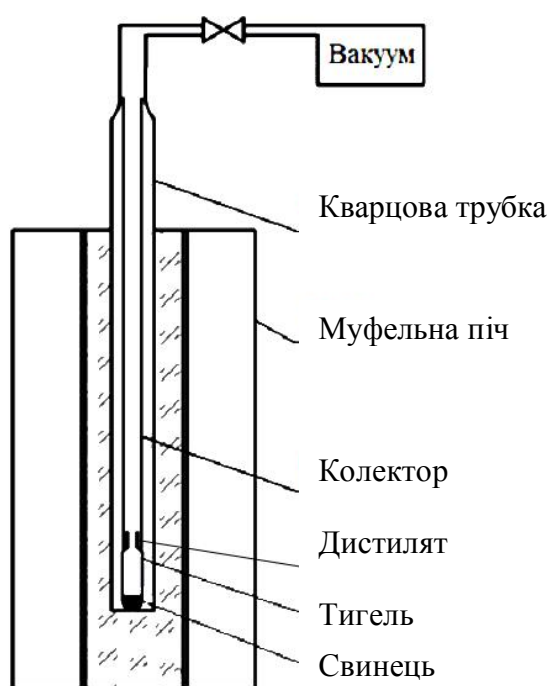


Рис. 1.1. Устаткування для дистиляції свинцю.

Аналіз домішок після першої і другої дистиляції показав, що з  $^{208}\text{Pb}$  відбувається інтенсивне поетапне видалення таких домішок, як Ca, Fe, Ni, Zn, Te, Ti, Mo, Mg, Mn, Cr, Sn, Sb, Cu, Ag, Si, B, Na, Cd, K, Li, Ba, якими найбільш забруднений ізотопно-збагачений  $^{208}\text{Pb}$ . Глибина очищення дистиляцією свинцю від алюмінію і вісмуту навпаки обмежена. Вихід  $^{208}\text{Pb}$  після двократної



дистиляції склав 30-50%. Було отримано  $^{208}\text{Pb}$  з домішковим вмістом  $\sim 10^{-5}$  мас. %.

#### 1.2.4. Зонна перекристалізація свинцю

Зонна перекристалізація може також застосовуватися для глибокого очищення свинцю. За даними Олександрова і Д'якова [66], цей процес здійснюється наступним чином.

Вихідним металом служить свинець, в якому домішок не більше: Bi, Mg, Zn, Sn, Fe (кожного) -  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. %; Cu, As, Sb (кожного) -  $5 \cdot 10^{-4}$  мас. %; Ag -  $3 \cdot 10^{-4}$  мас. %; Ca і Na (кожного) -  $2 \cdot 10^{-3}$  мас. %. Таким чином, загальна чистота вихідного свинцю (по різниці) становила 99,994 мас. %.

Вихідний свинець заливали в човники з злегка окисленого танталу, який (за даними якісного спектрального аналізу) не забруднює свинець. Човники встановлювали в кварцові труби, із зовні яких переміщувалися три нагрівача опору довжиною 40 - 50 мм вздовж всього зливка свинцю. Розміри злитків  $550 \times 12 \times 10$  мм; маса кожного 700 г. Зонну плавку здійснювали у вакуумі (залишковий тиск  $10^{-1}$  мм рт. ст.). Швидкість переміщення розплавленої зони 25 мм / год. Число проходів змінювали від 10 до 65; було вибрано число проходів, близьке до 65, що забезпечує найкращий ефект очищення. При цьому вихід чистого свинцю становив близько 25% від довжини зливка. Для збільшення кількості чистого металу по довжині були складені в один човник чисті ділянки злитків (близько 300 мм) після 30 і 40 проходів і направлені до подальшої 60-кратної перекристалізації. У цьому випадку вихід чистого металу вийшов рівним приблизно 50% довжини зливка. Тому доцільно спочатку здійснювати 35-кратну зонну перекристалізацію свинцю, а потім обидві чисті частини двох злитків скласти докупи і піддати їх додаткової зонній плавці при 50 - 60 проходах розплавленої зони.

При другому способі очищення приблизно половина довжини зливка свинцю виходить чистотою вище, ніж 99,999 мас. %. Для отримання при зонній плавці ще більш чистого свинцю необхідно попередньо видалити з нього

домішки, що мають коефіцієнт розподілу  $K$ , близький до одиниці. Найбільш важко видаляємими домішками при зонній перекристалізації свинцю є олово ( $K = 0,7$ ), сурма, вісмут, магній, а також натрій ( $K = 0,4 - 0,6$ ). У зонно-очищеному свинці, крім зазначених домішок, містяться (спектрально виявлені) марганець, алюміній, нікель, можлива також присутність золота, кадмію, сірки, селену, телуру і кобальту.

У Японському Інституті металургії була проведена зонна плавка прутків свинцю, запаяних в скляні трубки. Число проходів розплавленої зони становило 20. При цьому було встановлено, що зонна плавка ефективна для очищення свинцю від міді і срібла. Але очистити свинець від вісмуту не вдавалося.

На кафедрі виробництва чистих металів і напівпровідникових матеріалів Московського інституту сталі і сплавів також були проведені дослідження поведінки домішок міді, срібла і вісмуту при зонному рафінуванні свинцю. Було також встановлено, що очищення свинцю від домішки вісмуту майже не відбувається. Значно ефективніше свинець очищається від домішок срібла і особливо міді.

Очищенню свинцю зонною плавкою присвячено безліч робіт, в яких кількісно (з визначенням рівноважного або ефективного коефіцієнта розподілу) вивчено поведінку Sn, Cu, Ag, Au, Bi, Sb і якісно - Co, Ni, Fe, Ge, Cd, As. Відомості про можливість видалення інших десяти елементів можна отримати з бінарних діаграм стану домішки у свинці.

#### **1.2.5. Порівняння різних методів рафінування свинцю**

Отримання високочистого свинцю в даний час є багатостадійним процесом, що об'єднує різні методи глибокого очищення. Жоден з методів окремо не може забезпечити отримання свинцю, який би задовольняв вимогам до чистоти.

Хімічні методи дозволяють отримувати свинець з сумарним вмістом домішок (по різниці) не нижче 99,992 - 99,9999 мас. %, однак для отримання металу з концентрацією домішок, що задовольняє сучасним вимогам, його

піддають додатковому очищенню. Крім того, при хімічних способах очищення свинцю неминуче виділення шкідливих газів і парів, так що потрібні ретельні запобіжні заходи.

Ефективним способом рафінування свинцю є метод дистиляції. Дистиляція у вакуумі дозволяє отримувати з технічного свинцю марки С-0 чистотою  $\geq 99,99$  мас. % (по 11 домішкам) спектрально чистий свинець. При цьому видалення вісмуту простою дистиляцією є важким.

Для очищення свинцю від окремих домішок (As, Te, Zn) ефективним є прогрів його у вакуумі при температурі 500 - 1000 °С. Однак при вакуумному прогріванні спостерігається так само часткове очищення від таких домішок як Bi, Mg і Sb.

Зонна перекристалізація може також застосовуватися для глибокого очищення свинцю. Очищенню свинцю зонною плавкою присвячено безліч робіт, в яких кількісно вивчена поведінка Sn, Cu, Ag, Au, Mg, Na, Bi, Sb і якісно - Co, Ni, Fe, Ge, Cd, As. Важко видаляємими домішками при зонній перекристалізації свинцю є Sn, Sb, Bi, Mg, а також Na, що мають близький до одиниці коефіцієнт розподілу ( $K \sim 1$ ).

Аналіз літературних даних по використанню різних методів рафінування свинцю показує, що найбільш ефективним і продуктивним є дистиляція у вакуумі. Проте, проста дистиляція не забезпечує необхідного ступеня глибокого очищення свинцю від окремих домішок. Більш ефективним є комплексний підхід до дистиляційного очищення свинцю. У зв'язку з цим заслуговує уваги і вимагає подальшого вивчення поведінка домішок в свинці при дистиляційному очищенні і дослідження комплексного процесу глибокого рафінування свинцю дистиляцією у вакуумі.

### **1.3. Методи рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію**

В літературі не знайдені роботи з очищення ізотопно-збагаченого кадмію. Це може бути пояснено складністю отримання і високою вартістю подібних

матеріалів, ізотопна поширеність яких в природному кадмії дуже мала. Наприклад, для восьми стабільних ізотопів кадмію вона становить 1,25% ( $^{106}\text{Cd}$ ), 0,89% ( $^{108}\text{Cd}$ ), 12,49% ( $^{110}\text{Cd}$ ), 12,80% ( $^{111}\text{Cd}$ ), 24,13% ( $^{112}\text{Cd}$ ), 12,22% ( $^{113}\text{Cd}$ ), 28,73% ( $^{114}\text{Cd}$ ) і 7,49% ( $^{116}\text{Cd}$ ). Але разом з тим, ці ізотопи також містять шкідливі домішки, які необхідно видалити. Так як ізотопи кадмію є частиною природного, то і механізми видалення небажаних домішок в ізотопно-збагаченому кадмії повинні бути аналогічні, як і для природного. Тому далі для вибору методу рафінування розглянемо існуючі методи отримання природного кадмію високої чистоти.

Основними методами отримання кадмію високої чистоти в даний час є: дистиляційні [67 - 80], ректифікаційні [81 - 83] і кристалізаційні [84 - 89]. Можливість застосування дистиляційного і кристалізаційного методів для глибокого очищення кадмію визначають порівняно низька температура плавлення і значна пружність пару [90, 91].

### **1.3.1. Дистиляційні методи глибокого очищення кадмію**

Очищенню кадмію дистиляцією у вакуумі присвячено ряд робіт виконаних Олександровим з співробітниками [68-71], в яких вивчена поведінка великої кількості домішкових елементів в широкому інтервалі концентрацій. В описаних експериментах дистиляцію кадмію здійснювали у вакуумі при 723 К з конденсацією пару на колонку з градієнтом температури [69, 70]. Встановлено, що після дистиляції в конденсаті багато домішок знаходяться на рівні межі виявлення, а залишок кадмію збагачений домішками Cu, Ag, Pb, Bi, Sb і Ba. Одноразовою дистиляцією не вдавалося видалити з кадмію домішку цинку, а знизити вміст Bi, Ba, Sb в кадмії менш, ніж 0,01 мас. %, дуже складно навіть подвійною дистиляцією.

Рафінування кадмію дистиляцією в пристрої з водоохолоджуваним конденсатором наводиться в роботі [72]. Вихідний кадмій містив:  $9 \cdot 10^{-4}$  мас. % цинку,  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. % миш'яку,  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. % фосфору,  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. % ртуті,  $5 \cdot 10^{-4}$  мас. % свинцю,  $3 \cdot 10^{-4}$  мас. % міді,  $5 \cdot 10^{-4}$  мас. % заліза, по  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. %

талію, сурми, нікелю та олова. Описаний процес проводили в кварцовій ємності при залишковому тиску  $1,3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. і температурах 673 і 1000 К. Сумарна концентрація домішок становила  $3,8 \cdot 10^{-3}$  мас. %. З отриманих в цій роботі даних випливає, що в першому дистиляті кадмію вміст домішок Pb, Cu, Fe, Tl, Ni, Sn зменшився на порядок величини, Hg приблизно в 7 разів, Zn - 2,2 рази. А вміст P і As зменшився лише в 2,2 ... 1,4 рази. Умовний вміст основного металу кадмію по аналізованим домішкам складав 99,99935 мас. %. Низька ефективність одностадійного дистиляційного методу спостерігалася і в інших роботах [73, 74], де вакуумною дистиляцією в інтервалі температур 673 ... 793 К і при залишковому тиску  $6,66 \dots 20,0 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. вдалося отримати кадмій чистотою 99,999 мас. %.

Складною є поведінка цинку, ртуті та металоїдів (сірка, селен, телур, фосфор, миш'як), які виявляють високу спорідненість до кадмію і утворюють малорозчинні в рідкому кадмії з'єднання. З'єднання типу  $A_3B_2$ , наприклад, фосфід  $Cd_3P_2$  і арсенід  $Cd_3As_2$  кадмію при робочих температурах дистиляції кадмію при випаровуванні дисоціюють на елементи [75, 76]



Така реакція може лежати в основі транспортного перенесення фосфору і миш'яку в дистилят - високочистий по іншим домішкам кадмій. З цієї причини реальний коефіцієнт розділення  $\alpha = 0,5 \dots 0,2$  і близький до значень, розрахованим з використанням тиску насичених парів при дисоціації  $Cd_3P_2$ :  $\alpha = 0,6$  при 673 К і  $\alpha = 0,1$  при 1000 К. Ідеальний же коефіцієнт розділення в системі Cd - P, розрахований по відношенню пружностей парів кадмію і фосфору  $\alpha_i = P_{Cd} / P_{P_4}$ , високий і дорівнює:  $\alpha_i = 2,1 \cdot 10^{-4}$  при 673 К і  $\alpha_i = 3,9 \cdot 10^{-3}$  при 1000 К.

У роботах [67, 92] зроблені спроби удосконалити дистиляційні процеси очищення кадмію. Запропоновано термохімічний метод, в основі якого лежить випаровування металів в глибокому вакуумі з відповідною термообробкою їх парів [67, 77]. Дистиляцію кадмію проводили при 973 К, а пари кадмію для

термічного розкладання органічних домішок перегрівали до 1273 К. Вихідний кадмій, дистилят і залишок аналізували хіміко-спектральним методом.

Для видалення цинку і ряду інших домішок більш ефективний гідротермальний метод [67]. Відповідно до цього методу дистиляцію кадмію, телуру і миш'яку проводять в аргоні, насиченому парами води. При дистиляції металу кадмію і металоїдів (телур, миш'як) в парах води багато домішок окислюється, взаємодіючи з водою з утворенням малолетких оксидів або легколетких з'єднань:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  та ін. Тому процес дистиляції в парах води був названий дистиляцією з гідротермічним окисненням домішок. Аналіз умов поділу дистиляцією кадмію в парах води показав, що роздільна здатність процесу зросла в 4,4 ... 60 разів. Розрахунок коефіцієнтів розділення  $\alpha$  для важковиделяємого цинку при дистиляції кадмію показав, що їх величина збільшилася з  $\alpha = 4$  при дистиляції у водні до  $\alpha = 235$  при дистиляції в парах води [67]. Дані цієї роботи показують, що метод дистиляції кадмію в парах води більш ефективний також при видаленні інших домішок в порівнянні з термохімічним і методом простої вакуумної дистиляції. Однак в цьому випадку не вивчено поведінку миш'яку, фосфору і ртуті в процесі очищення.

Слід зазначити, що ефективність дистиляційного очищення може значно знижуватися за рахунок краплинного винесення кубової рідини основного металу. Для зниження краплинного винесення і окислення летючих електронегативних металів (Zn, K, Na, Ca, Mg та ін.) шляхом переведення їх в нерозчинні і нелеткі оксиди з ковалентним типом зв'язку, незмочуванні кадмієм, можна використовувати бар'єрний шар з оксиду кадмію на поверхні кадмію, що випаровується. У цьому випадку буде знижуватися краплинне винесення і електронегативні домішки ( «В» - Zn, Mg; «D» - Na, K) будуть вступати в реакцію з оксидом кадмію:



Рівновага реакцій (1.2-1.3) зміщена вправо. Тому ефективність дистиляційного очищення кадмію з бар'єрним шаром з порошкоподібного CdO вище.

В роботі [72] досліджені також закономірності глибокого очищення кадмію вакуумною дистиляцією при різних експериментальних умовах через бар'єрний шар CdO. За даними результатів хіміко-спектрального та нейтронно-активаційного аналізу, очищений кадмій після потрійної дистиляції задовольняє вимогам ДЕСТ 22860 - 77 до кадмію марки Кд - 0000.

### **1.3.2. Глибоке очищення кадмію методом ректифікації**

Як зазначалося вище для більш глибокого видалення домішок процес дистиляції повторюють кілька разів, що призводить до значних втрат рафінуємого металу. Уникнути цього можна, якщо процес дистиляції проводити в ректифікаційних колонах. Ректифікація металів, однак, не знайшла широкого поширення через три основні чинники:

- 1) відносна складність влаштування ректифікаційних колон;
- 2) складність вибору конструкційних матеріалів ректифікаційних пристроїв;
- 3) високі температури кипіння металів, що призводить до взаємодії їх з матеріалами ректифікаційних апаратів.

Вивченню особливостей ректифікаційного очищення кадмію присвячені роботи [82-84]. Кількісні дані отримані при ректифікації кадмію в барботажній суцільнозварній колоні з внутрішнім перетіканням флегми [78]. За результатами хімікоспектрального і нейтронно-активаційного аналізів умовний вміст кадмію по аналізованим домішкам у вихідному металі становив 99,973 мас. %, а у ректифікованому - 99,9998 мас. % (табл. 1.1). Вміст домішок знизився більш ніж в 40 разів.

Таблиця 1.1

Вміст домішок у вихідному і ректифікованому кадмії, мас. % [78].

| Вихідний кадмій,<br>Кд – 0         |                     | Кадмій ректифікований                |                     |         |                       |
|------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|---------|-----------------------|
| Домішка                            | Вміст               | Домішка                              | Вміст               | Домішка | Вміст                 |
| Zn                                 | $3 \cdot 10^{-3}$   | As, Zn, W,<br>Ni                     | $< 1 \cdot 10^{-4}$ | In, Ga  | $< 2 \cdot 10^{-6}$   |
| Ni                                 | $8 \cdot 10^{-4}$   | Al                                   | $1 \cdot 10^{-4}$   | Cu      | $2 \cdot 10^{-5}$     |
|                                    |                     | Fe, Sb, Te, Si                       | $< 5 \cdot 10^{-5}$ | Mo      | $< 1 \cdot 10^{-6}$   |
| Tl                                 | $2 \cdot 10^{-3}$   | Hg                                   | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | K       | $< 6,5 \cdot 10^{-6}$ |
|                                    |                     | Cr, Ti, Co                           | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | Ag      | $< 2 \cdot 10^{-7}$   |
| Pb                                 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | Bi, Sn, Ge,<br>Tl, Pb                | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | Nb      | $< 1,4 \cdot 10^{-7}$ |
|                                    |                     |                                      |                     | Mn      | $3,3 \cdot 10^{-7}$   |
| Cu                                 | $3 \cdot 10^{-3}$   | V                                    | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | Au      | $4 \cdot 10^{-7}$     |
| $m_{\Sigma 5} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ |                     | $m_{\Sigma 28} < 6,77 \cdot 10^{-4}$ |                     |         |                       |

Дослідженню глибокого очищення кадмію ректифікацією також присвячена робота [81]. Автори простежили поведінку цинку під час ректифікації кадмію і встановили, що коефіцієнт розділення  $\alpha$  цинку при його концентрації  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  мас. % невисокий і дорівнює  $2 \pm 0,3$ . Вміст домішок Al, Ni, Pb, Sn, Sb, Pb, Bi, Co, Mn, Ca, Ga та інших у ректифікованому кадмії був  $< 1 \cdot 10^{-5}$  мас. %.

В роботі [82] показано, що ректифікацією кадмію в кварцовій колоні можна отримати високочистий кадмій в якому, за даними хіміко-спектрального аналізу, вміст домішок становить: Zn, Ni, Ti, Mn -  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. %; Fe, Al, Cr -  $2 \cdot 10^{-5}$  мас. %; Mg -  $1 \cdot 10^{-5}$  мас. %; Pb, Sn, Ag -  $5 \cdot 10^{-6}$  мас. %; Cu -  $2 \cdot 10^{-6}$  мас. %; Bi -  $1 \cdot 10^{-6}$  мас. %. Сумарний вміст домішок становить  $2,88 \cdot 10^{-4}$  мас. %, а чистота основного металу - 99,9997 мас. %.

В роботі [83] для глибокого очищення кадмію ректифікацією у вакуумі  $8,0 \dots 0,13 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. була використана суцільнозварна кварцова колона з 10



тарілками ковпачкового типу. При ректифікації у вакуумі спостерігається глибоке очищення від багатьох супутніх домішок кадмію. В середньому вміст домішок при очищенні зменшується в 227 разів.

### 1.3.3. Кристалізаційні методи глибокого очищення кадмію

Очищення кадмію зонною перекристалізацією вивчали багато дослідників [84-89]. Пробні експерименти з очищення кадмію методом зонної перекристалізації показали можливість видалення домішок свинцю, міді і талію [84]. При дослідженні можливості отримання кадмію високої чистоти методом зонної перекристалізації [85] було встановлено, що в кінці злитка концентруються домішки: свинець, мідь, цинк, нікель, сурма, олово і талій, а в початковій частині злитка - срібло і магній. Там же вивчався вплив швидкості кристалізації і числа проходів на інтенсивність очищення кадмію від домішок (вихідна концентрація)  $\text{Cu} - 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$ ,  $\text{Pb} - 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ мас. \%}$  і  $\text{Tl} - 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$ . На підставі експериментальних результатів була встановлена оптимальна швидкість кристалізації 30 ... 35 мм / год при числі проходів 15. Після 15-ти проходів з оптимальною швидкістю був отриманий кадмій з концентрацією  $5 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$  (по шести домішкам). Повторний цикл зонної перекристалізації дозволив знизити сумарний вміст домішок до  $5 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ .

В роботі [86] очищення кадмію методом зонної перекристалізації проводилося в атмосфері водню. Ступінь очищення оцінювався виміром залишкового електроопору. Було отримано кадмій чистотою  $1 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ . З очищеного матеріалу вирощувалися монокристали за методом Бріджмена. Відношення  $R_{273\text{K}} / R_{4,2\text{K}}$  в цих монокристалах коливалося від 27000 до 38700. В роботі [59] вивчалася поведінка домішок (чутливість спектрального визначення)  $\text{Si} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Pb} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Fe} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Cu} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Zn} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Ca} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Al} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$  при зонній перекристалізації кадмію. Вихідним матеріалом служив очищений триразовою дистиляцією в чавунних ретортах з концентрацією цинку і свинцю  $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%}$ . В якості контейнера використовувався графітовий човник

довжиною  $\sim 480$  мм. Після шести проходів зони довжиною 25 мм злиток ставав монокристалічним на  $\sim 90\%$  своєї довжини і вміст домішок кремнію і магнію був  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  мас. %, а концентрація інших домішок нижче межі чутливості спектрального аналізу. В роботі [88] досліджена роль стабілізації довжини розплавленої зони на процес очищення при зонній плавці. Отримані результати по очищенню кадмію, які оцінені за залишковим електроопором, на злитках довжиною 500 мм після 20-ти проходів, показали, що стабілізація довжини зони підвищує ступінь очищення приблизно на порядок величини.

Олександров і Веркін [89] використовували зонну перекристалізацію для очищення електролітично - чистого кадмію, який мав склад: Tl, As, Sb, Bi, Ni, Cu  $< 1 \cdot 10^{-4}$  мас. %, Pb -  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %, Fe -  $3 \dots 5 \cdot 10^{-4}$  мас. %, Zn -  $5 \dots 7 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Контейнером служив човник з листового танталу довжиною  $\sim 350$  мм, попередньо окислений в полум'ї газового пальника (до появи білого нальоту). Зонна перекристалізація проводилася в атмосфері аргону при тиску  $10^3$  мм рт. ст. Збільшення вдвічі числа проходів не призводить до збільшення ступеня очищення. Зменшення кількості домішки в кінці злитка з ростом числа проходів автори пояснюють частковим випаровуванням домішок, більш летких, ніж сам кадмій. При порівнянні ступеня очищення кадмію, отриманого електролітичним способом, після 30 проходів зони і вакуумно-дистильованим, виявилось, що максимальний ефект відтискування домішок виходить у електролітичного кадмію. Мабуть, домішки, які мають несприятливі коефіцієнти розподілу в кадмії краще видаляються електролітичним способом, ніж вакуумною дистиляцією. Після 30 проходів зони зі швидкістю 25 мм / год сумарний вміст домішок в електролітичному кадмії знизився до  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. %.

В роботі [78] в якості вихідного матеріалу для зонної перекристалізації був використаний кадмій, очищений ректифікацією в кварцовій колоні. Оцінка чистоти проводилася виміром залишкового електроопору на монокристалічних зразках. Зонна перекристалізація здійснювалась в струмі водню, який очищався дифузією через нагріту до  $560^\circ\text{C}$  паладієву трубку діаметром 10 мм з товщиною стінки 0,2 мм. Контейнером служив кварцовий човник, покритий

піроуглеродом, або графітовий човник. Після 20 проходів зони вихідний сумарний вміст домішок знизився з  $7 \cdot 10^{-4}$  до  $7 \cdot 10^{-5}$  мас. %. Порівняння різних варіантів зонної перекристалізації кадмію дозволяє зробити наступні висновки: 1) в якості вихідного матеріалу доцільно використовувати кадмій, попередньо очищений дистиляцією або ректифікацією; 2) зонну перекристалізацію слід проводити в атмосфері очищеного інертного газу або очищеного водню; 3) рекомендована оптимальна швидкість кристалізації становить 30 ... 40 мм / год при числі проходів зони 15 - 20.

#### **1.3.4. Порівняння методів отримання високочистого кадмію**

Аналіз літературних даних по використанню різних методів рафінування кадмію показує, що проста схема одно- або багаторазової перегонки з невеликим виходом (30 ... 60%) придатного продукту не забезпечує високих ступенів очищення кадмію (99,999 ... 99,99935 мас. %) [72 - 74]. Більш високий ступінь чистоти кадмію досягається при вдосконалених дистиляційних процесах очищення металу. Такими є термохімічний [77], гідротермічний [67], а також з використанням бар'єрного шару з CdO [72]. Ректифікаційне очищення дозволяє отримати кадмій чистотою 99,9998 мас. % [78] і 99,9997 мас. % [82]. Але, також як і для цинку, розробка цього методу не вийшла за рамки лабораторних експериментів.

З кристалізаційних методів стосовно кадмію найбільш вивченим є метод горизонтальної зонної плавки. Показано, що зонною перекристалізацією досягається зниження вмісту домішок в попередньо очищеному якимось методом кадмію на порядок і більше величини [85, 89]. Чистота кадмію після зонного плавлення досягає значення 99,99993 ... 99,99995 мас. %. Необхідно відзначити низьку продуктивність процесів очищення кадмію зонною плавкою, яка становить від 10 до 20 діб на один процес.

Однак в даний час залишаються невивченими можливості інших кристалізаційних процесів очищення кадмію, наприклад, кристалізації з розплаву по Чохральському, як більш продуктивного і ефективного методу.

#### 1.4. Висновки до розділу 1

Аналіз робіт показує, що при виробництві чистих свинцю і кадмію застосовуються дистиляційні та кристалізаційні методи рафінування. Але проста перегонка, в тому числі і багаторазова, не забезпечує необхідного високого ступеня очищення, а вихід придатного продукту в таких процесах не перевищує 30 ... 60 % від початкового завантаження.

У Cd і Pb присутні домішки з коефіцієнтами розділення близькими до 1, які лімітують чистоту одержуваних дистилятів. Разом з тим спектр домішкових елементів містить легколеткі і важколеткі домішки й проста перегонка не забезпечує оптимальних умов рафінування.

Не досліджений вплив гетерних фільтрів при дистиляції ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  та ефективність очищення ізотопно-збагаченого кадмію від газових домішок і вуглецю.

Очищення Pb і Cd ректифікацією забезпечується більш високий ступінь чистоти, ніж дистиляцією, але ректифікація більш складна в апаратурному оформленні процесу, а ступінь очищення обмежується надходженням домішок з матеріалу ректифікаційних колон, оскільки процес проводиться при температурах, близьких до температур кипіння.

Тому, є доцільним продовження досліджень щодо вдосконалення дистиляційного методу рафінування Cd і Pb, а також пошук нових технологічних прийомів (фільтрації, поєднання етапів відгону легколетких домішок з подальшою перегонкою основного металу, застосування хімічно активних гетерів, що не розпилюються), які підвищать ступінь дистиляційного очищення.

Для розробки удосконаленого процесу дистиляції необхідне проведення розрахункових досліджень визначення коефіцієнтів розподілу домішок, розрахунок температурних та часових режимів процесу перегонки й відгону рафінуємих металів. Необхідний аналіз і вибір гетерних матеріалів, ескізне проектування і виготовлення дистиляційних пристроїв, що реалізують

запропоновані технологічні прийоми, проведення експериментальних досліджень ефективності і продуктивності комплексного методу рафінування, що включає фільтрацію, прогрів і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр і в рідку фазу. Саме цьому й присвячена дана дисертаційна робота.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ОБЛАДНАННЯ

У розділі описуються різноманітні методики і обладнання для проведення процесів рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  дистиляційними методами, для підготовки отриманих зразків до досліджень, методи досліджень отриманих матеріалів, серед яких: методи визначення вмісту домішок ICP-MS і LMS (ICP-MS - метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, Національна лабораторія Гран Сассо (НЛГС, Італія) і LMS - метод лазерної мас-спектрометрії, ННЦ ХФТІ), методи аналітичних, металографічних, ультразвукових та інших досліджень, а також методи вимірювання сцинтиляційних і оптичних властивостей кристалів на основі отриманих Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ .

### 2.1. Аналітичні методи досліджень

#### 2.1.1. Аналіз домішкового складу досліджуваних зразків Cd і Pb

В якості основних методів визначення вмісту домішок у вихідних і очищених Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , використовували метод лазерної мас-спектрометрії, реалізований на мас-спектрометрі Емал-2 (ННЦ ХФТІ) і для підтвердження результатів метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) (Національна лабораторія Гран Сассо (НЛГС), Італія; Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГХМР)). Метод ICP-MS, також використовувався для визначення ізотопного складу зразків  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ .

Мас-спектрометр Емал-2 (завод виробник - НПО «Електрон», м. Суми) виконаний за класичною схемою Маттауха-Герцога [93] з використанням лазерно-плазмового джерела іонів. Для іонізації об'єктів дослідження застосовано серійний квантовий генератор ІЛТІ-203, що працює в режимі модуляції добротності з довжиною хвилі випромінювання 1060 нм і енергією в імпульсі 20 МДж. Частота проходження імпульсів 50 Гц при тривалості імпульсу 10 нс. Контроль вихідної потужності випромінювання в процесі

аналізу здійснювався вимірником потужності і енергії випромінювання ІМО-2Н. Іони реєстрували на фотоплівку УФ-4 при вакуумі  $5 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. в камері іонного джерела і  $1 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. в мас-аналізаторі.

Мас-спектрометрія з лазерним джерелом іонів і подвійним фокусуванням володіє, з одного боку високою абсолютною і відносною ( $10^{-7}\%$ ) чутливістю, а з іншого боку, можливістю одночасної реєстрації з подальшим кількісним визначенням практично всіх елементів (від літію до урану). Випадкова похибка результатів аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення 0,15 ... 0,30. Для градуювання аналітичного апарату і контролю точності вимірювань використовували Державні стандартні зразки високочистого кадмію і свинцю відповідно.

Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою [94] дає можливість кількісного і якісного визначення як усіх природних елементів Періодичної системи від літію до урану, так і їх ізотопів в рамках одного вимірювального акту, з рекордною межею виявлення (рівень ppt і ppq) хімічних елементів і їх ізотопів, включаючи газові домішки і вуглець. Для напівкількісного визначення вмісту всіх елементів Періодичної системи в широкому інтервалі концентрацій (з похибкою 10-30 відн.%), застосовується єдиний стандартний зразок, складений з 3-10 калібруючих елементів, що представляють собою края та середину діапазону мас. Серед переваг даного методу також висока продуктивність і низькі витрати аналізованих зразків, які не потребують спеціальної підготовки, з мінімальним об'ємом ( $\sim 0,1$  мл) і масою ( $\sim 0,1$  мг).

### **2.1.2. Дослідження десорбції (газовиділення) з кадмію**

На предмет десорбції (газовиділення) на мас-спектрометрі MX7203 при нагріванні у вакуумі в діапазоні температур 0 ... 325  $^{\circ}\text{C}$  досліджувалися три різних зразка кадмію (вихідний Cd марки ЧДА, Cd після дистиляції та Cd після дистиляції через Zr-Fe фільтр). Мас-спектрометр MX7203 призначений для визначення складу газової фази, що виділяється з матеріалу при нагріванні у вакуумі [95].

Принцип роботи мас-спектрометра заснований на вимірюванні кількості газу, екстрагованого з зразка, за допомогою мас-спектрометричного аналізатора. Мас-спектрометр може реєструвати гази з масовими числами до 60. Мас-спектрометр працює в динамічному режимі, тобто екстраговані гази безперервно відкачуються дифузійним насосом з постійною швидкістю, яка при необхідності може бути застабілізована обмеженням прохідного перетину вакуумпроводу в області аналізатора.

Конструктивно мас-спектрометр складається з системи аналітичної, стійки вимірювальної, системи автоматичної обробки інформації. До складу мас-спектрометра входить регулятор температури програмний, призначений для програмного підйому температури і забезпечення ізотермічних витримок.

Методика вимірювання полягає в наступному. Невеликі навіски, близько 0,2 г, досліджуваної речовини скидаються в попередньо обезгажену камеру екстрактора, за допомогою програмного регулятора температури проводиться підвищення температури, при цьому екстраговані гази надходять в аналізатор, де в умовах високого вакууму здійснюється іонізація газового потоку. Потім відбувається формування іонного пучка оптичною системою джерела іонів і поділ пучка іонів, утвореного із іонів різних мас. В аналітичній системі відбувається формування сигналу, що несе інформацію про склад газу, який потім посилюється і фіксується вимірювальною частиною приладу.

## **2.2. Методика металографічних досліджень**

Мікроструктура кадмію різної чистоти досліджувалася на оптичному мікроскопі Axio Observer MAT Inverse Microscope. Зразки для полірування і шліфування закріплювалися в металеву обойму. Шліфи для металографічних досліджень готували шліфуванням на вологостійкому наждачному папері з наступним поліруванням на алмазній пасті (АСМ 3/2 НВМХ). Заключне полірування проводилось на оксамиті з бензином. Для витравлювання зерен кадмію застосовували концентрований розчин азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  з



хромовим ангідридом  $\text{CrO}_3$  (в співвідношенні 50 мл  $\text{HNO}_3$  + 20 г  $\text{CrO}_3$ ) розбавлений водою  $\text{H}_2\text{O}$  в співвідношенні: розчин +  $\text{H}_2\text{O}$  = 10 + 50 мл.

### 2.3. Методи дослідження механічних властивостей кадмію

Дослідження механічних властивостей кадмію проводилися шляхом вимірювань його мікротвердості, а також одночасно при вивченні акустичної емісії в процесі його стиснення.

Вимірювання мікротвердості зразків кадмію за Вікерсом, використовуючи метод оптичної мікроскопії, проводили за допомогою приладу ПМТ-3 (при навантаженні на індентор 10 ... 20 г) на поперечних і поздовжніх шліфах. Підготовка зразків проводилася вище описаним способом. Величину мікротвердості розраховували за формулою [96, 97]:

$$H_{\mu} = \frac{1.854 \cdot F}{d^2}, \quad (2.1)$$

де  $F$  - навантаження на індентор,  $d$  - діагональ відбитка.

Акустичну емісію (АЕ), що виникає при деформації матеріалу, досліджували в процесі стискання циліндричних зразків при кімнатній температурі на універсальній випробувальній машині 1958-У10 при різних швидкостях деформації. Під час випробувань зразків синхронно реєстрували параметри деформування (прикладене навантаження і переміщення) і кількість імпульсів акустичної емісії, які надходили на кожен з восьми амплітудних лічильників-дискримінаторів акустичного комплексу М400. В якості датчика акустичної емісії використовували п'єзокерамічний перетворювач з кераміки ЦТС-19 з резонансною частотою 180 кГц. Датчик кріпили на зворотньому боці випробувального столу співвісно з зразком. Методом реєстрації акустичної емісії визначалась активність, загальна сума реєстрованих сигналів, середня амплітуда імпульсів і амплітудний розподіл сигналів. Збір, обробку та аналіз результатів, що включали інформацію про акустичну емісію і параметри деформування, проводили за допомогою ЕОМ і спеціально розроблених

програм обробки даних. Після проведення випробувань будувалися залежності інтегральної активності акустичної емісії, активності низькоамплітудних ( $N_{HA}$ ), середньоамплітудних ( $N_{CA}$ ) і високоамплітудних ( $N_{BA}$ ) сигналів акустичної емісії зразків від часу деформації.

#### **2.4. Методика ультразвукових досліджень природного і ізотопно-збагаченого кадмію**

Низькотемпературні ультразвукові дослідження виконувалися в імпульсному режимі фазочутливим мостовим методом за схемою на проходження. Збудження і детектування поздовжніх акустичних хвиль здійснювалося перетворювачами з ніобату літію. Акустичний контакт зразок-датчик забезпечувався силіконовим маслом. Вимірювальна техніка дозволяла в єдиному експерименті при заданій температурі визначати як швидкість поздовжнього ультразвуку  $V_L$ , так і його відносне затухання  $\Delta\alpha_L$ . При цьому похибка в їх вимірі не перевищувала  $\pm 0,2\%$  і  $1\%$ , відповідно. Дослідження виконувалися при скануванні по температурі  $\Delta T = 1 - 2$  К і стабілізації температури в окремому вимірюванні з точністю  $\pm 0,05$  К.

Використовуючи даний метод дослідження ультразвукових властивостей, вивчали вплив ізотопічного складу на швидкість поширення пружних плоскополяризованих поздовжніх ультразвукових хвиль ( $V_L$ ) частотою 50 МГц і їх загасання ( $\alpha_L$ ) в високочистих природному і ізотопно-збагаченому  $^{106}$  і  $^{116}$  ізотопом кадмії. Вимірювання виконувалися в амплітудно-незалежній області внутрішнього тертя при нагріванні 40 К / год.  $V_L(T)$  і  $\alpha_L(T)$  вимірювалися одночасно. Температурна залежність  $V_L(T)$  і  $\alpha_L(T)$  виміряна в діапазоні температур 77 ... 300 К. У досліджуваному інтервалі температур кадмій не зазнає фазових перетворень.

## 2.5. Методики отримання і підготовки зразків для випробувань та аналітичних досліджень

Спосіб отримання та підготовки зразків до випробувань залежав від роду проведення досліджень.

Для проведення аналізу домішкового складу зразків методами мас-спектрометрії спочатку механічно проводився відбір проб, потім, в результаті травлення сумішшю концентрованої кислоти  $\text{HNO}_3$  марки ОСЧ 21-5 відповідно ДЕСТ 14125 - 72 і дистильованої води в співвідношенні  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1: 1 протягом 20 - 30 с, проводилося хімічне видалення поверхневого шару завтовшки не менше 100 мкм. Після травлення зразки промивалися в дистильованій воді, потім в ацетоні марки ОСЧ 9-5 відповідно ТУ 6-09-3513-86. Кінцевою стадією підготовки була сушка під ІЧ-лампюю і упаковка в герметичний поліетиленовий пакетик.

Призначені для оптичних досліджень і механічних випробувань зразки вихідних матеріалів і отриманих комплексним методом рафінування, запропонованим в даній дисертаційній роботі, перед порізкою на іскровому верстаті і виконанням вище описаних процедур попередньої підготовки зразків, починаючи з хімічного травлення, піддавалися попередньому деформуванню при кімнатній температурі ( $T = 300\text{K}$ ), методом волочіння і витягування. Литі заготовки циліндричної форми з вихідним діаметром  $\varnothing = 12$  мм деформували до  $\varnothing = 5$  мм. Потім за допомогою електроерозійного вирізного верстата ВР-95d з отриманого дроту  $\varnothing = 5$  мм нарізалися зразки довжиною по 6 і 12 мм, які досліджувалися методом акустичної емісії і методом оптичної мікроскопії.

Зразки для досліджень газовиділення і досліджень ізотопічних ефектів в ізотопно-збагаченому кадмії за допомогою ультразвуку, отримувалися методом лиття в циліндрики діаметром  $\varnothing = 4$  мм і нарізалися необхідної для випробувань довжини за допомогою електроерозійного вирізного верстата ВР-95d, потім проходили процедуру хімічного травлення і упаковки, як описано вище.

## 2.6. Методи вимірювання сцинтиляційних і оптичних властивостей кристалів

Вимірювання сцинтиляційних і оптичних властивостей кристалів проводилося співробітниками Інституту ядерних досліджень НАНУ, м. Київ. Вимірювання енергетичної роздільної здатності та відносної амплітуди імпульсу проводились з використанням  $\gamma$ -джерела ( $^{137}\text{Cs}$  та  $^{207}\text{Bi}$ ). Для вимірювання кристал приєднувався до фотоелектронного помножувача за допомогою оптичної змазки для забезпечення оптичного контакту (рис. 2.1.). При цьому використовувалась оптична змазка Dow Corning Q2-3067, що має показник заломлення 1,46, та фотоелектронний помножувач Philips XP2412 з білужним фотокатодом діаметром 28 мм. Вимірювання проводилось за допомогою спектрометричного підсилювача ORTEC 572 зі сталою часу 10 мс. Розташування  $\gamma$ -джерел ( $^{137}\text{Cs}$  та  $^{207}\text{Bi}$ ) було фіксованим, щоб забезпечити швидкість рахунку менше ніж 250 імпульсів/с. Для забезпечення стабільності спектрометричного тракту енергетичний спектр вимірювався впродовж 30 хвилин після ввімкнення високої напруги з джерелом  $^{207}\text{Bi}$  та 40 хвилин - з джерелом  $^{137}\text{Cs}$ .

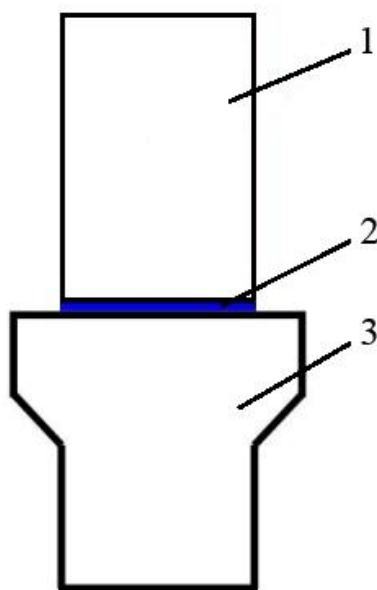


Рис. 2.1. Схема кріплення кристалу під час вимірювань:

1 - кристал; 2 - оптична змазка, фотоелектронний помножувач.

Оптичне пропускання сцинтиляційних кристалів було виміряне в спектральному діапазоні 300-700 нм з використанням спектрофотометру SPECORD UV-VIS уздовж довгої осі кристалу. Зразок розташовувався в опорному промені для коректного врахування втрат на відбиття.

## **2.7. Устаткування для рафінування**

Експерименти по глибокому рафінуванню свинцю, природного та ізотопно-збагаченого кадмію дистиляцією у вакуумі проводили на базовій установці С-3467, призначеній для вирощування монокристалів напівпровідникових матеріалів. Установка складається з декількох основних вузлів:

- робочої камери (схема наведена на рисунку 2.2), в якій розташований тепловий вузол (нагрівач, система екранів), всередину якого міститься пристрій для дистиляції;
- вакуумної системи, яка на даній установці забезпечена форвакуумним насосом пластинчато-роторного типу та дифузійним паромасляним насосом, що дозволяє отримувати вакуум до  $10^{-5}$  мм рт. ст.;
- системи напуску і очищення інертного газу, яка призначена для додаткового очищення інертного газу пропусканням його через гетерний фільтр (в даному випадку з активованого вугілля) охолодженого до температури рідкого азоту;
- систем електроживлення, стабілізації, управління і контролю параметрів процесу рафінування;
- механізмів переміщення дистиляційного пристрою.

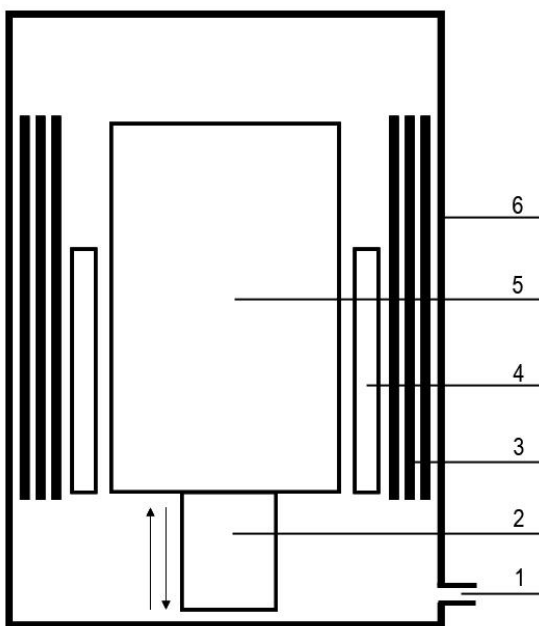


Рис. 2.2. Схема робочої камери:

1 - патрубок системи відкачування і напуску інертного газу; 2 - система переміщення (шток); 3 - система екранів; 4 - нагрівач; 5 - дистиляційний пристрій; 6 - робоча камера.

В процесах глибокого очищення використовувалися високочисті допоміжні матеріали і оснащення, щоб не допустити попадання фонових домішок в рафінуємий свинець, природний і ізотопно-збагачений кадмій. Тигель і конденсатор виготовлялися з високочистих марок графіту МПГ, а деталі теплового вузла (нагрівач, і екрани) - з спектрально чистого графіту ОСЧ 7-3, відповідного ТУ 48-20-90-82. Сумарний вміст регламентованих домішок в такому графіті становить  $\leq 6,2 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Після виготовлення всі графітові деталі піддавалися високотемпературній обробці ( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30 \dots 40$  хв.) у вакуумі, для їх знегажування.

Контроль температури теплового вузла здійснювали за допомогою вольфрам-ренієвої термопари ВР - 5/20 і мілівольтметра. Точність вимірювання температури становить  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

## 2.8. Висновки до розділу 2

Відповідно до мети та завдань дисертаційної роботи проведено переобладнання ростової установки С-3467 під відповідне обладнання для проведення експериментальних досліджень з рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  дистиляційними методами.

Вивчені і відпрацьовані способи підготовки зразків, методики досліджень металографічних, мікроскопічних, ультразвукових і механічних властивостей, в тому числі за допомогою акустичної емісії, методики мас-спектрометричних досліджень, отриманих в даній роботі зразків, а також методики вимірювання сцинтиляційних і оптичних властивостей кристалів вирощених на основі отриманих в даній роботі високочистих зразків.

### РОЗДІЛ 3. РОЗРАХУНКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РАФІНУВАННЯ КАДМІЮ І СВИНЦЮ

В даному розділі для визначення ефективності обраного методу рафінування проводились розрахункові дослідження закономірностей поведінки домішкових елементів в процесі рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$  дистиляційними методами. При проведенні даних розрахунків використовувалися основні рівняння для розрахунку ефективності процесу перегонки, а також рівняння для визначення температурних і часових параметрів процесу дистиляції. В результаті були розраховані ідеальні коефіцієнти розділення домішок ( $\alpha_i$ ), значення швидкості випаровування кадмію і свинцю. За допомогою графічної комп'ютерної програми проведено дослідження і побудовані залежності ефективності очищення розплаву від змінення початкової маси металу і ступеня очищення конденсату від долі перегонки (Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ ). Також, використовуючи основні термодинамічні рівняння, проводився аналіз впливу гетерних матеріалів при дистиляційному методі очищення.

#### 3.1. Розрахунок ідеального процесу дистиляції кадмію і свинцю

Коефіцієнти розділення лежать в основі дистиляційного методу рафінування і характеризують відмінність у вмістах розділюваної рідкої суміші і пару, що утворюється з неї. Ця різниця оцінюється величиною відносної летючості  $\alpha$  відокремлюваного компонента і в рівноважних умовах розраховується за формулою:

$$\alpha_p = \frac{N'_A / N'_B}{N_A / N_B} = \frac{N'_A / N_A}{N'_B / N_B}, \quad (3.1)$$

де  $N_A$ ,  $N_B$  і  $N'_A$ ,  $N'_B$  - молярні долі компонентів А і В в рідині і в парі, відповідно.



Чим більше значення  $\alpha$  відрізняється від одиниці, тим ефективніше розділення компонентів.

Відповідно до рівняння Дальтона, в рівноважних умовах (3.2), з урахуванням рівняння для неідеальних розчинів (3.3)

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{N'_A}{N'_B}, \quad (3.2)$$

$$p_A = a_A p_A^0 = \gamma_A N_A p_A^0, \quad p_B = a_B p_B^0 = \gamma_B N_B p_B^0, \quad (3.3)$$

де  $p_A$  і  $p_B$  – парціальний тиск парів компонентів А і В над сумішшю, а

$p_A^0$ ,  $p_B^0$  – тиск парів чистих компонентів А і В, відповідно,

$\alpha_A$  і  $\gamma_A$  – активність і коефіцієнт активності компонента А,

$\alpha_B$  і  $\gamma_B$  – активність і коефіцієнт активності компонента В,

рівноважний коефіцієнт розподілу  $\alpha_p$  можемо записати у вигляді:

$$\alpha_p = \frac{\gamma_A p_A^0}{\gamma_B p_B^0} \quad (3.4)$$

Для ідеальних розчинів, що підкорюються закону Рауля ( $\gamma_A = \gamma_B = 1$ ), в рівноважних умовах  $\alpha_i = p_A^0 / p_B^0$ .

Молярна концентрація компонентів в парі пропорційна швидкості їх випаровування  $W/M$ , а одне з основних рівнянь дистиляції у вакуумі - рівняння Кнудсена - Ленгмюра пов'язує швидкість випаровування речовини у вакуумі  $W$  з тиском пари  $p$  цієї речовини і температурою  $T$ :

$$W = kp = 5,8333 \cdot 10^{-2} p \sqrt{M/T}, \quad (3.5)$$

де  $M$  - молекулярна маса речовини,

$k = 5,8333 \cdot 10^{-2} \sqrt{M/T}$ , г · (см<sup>2</sup>·с·мм рт. ст.)<sup>-1</sup> – коефіцієнт в рівнянні Кнудсена - Ленгмюра.

Тоді

$$\frac{N'_A}{N'_B} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B} = \frac{p_A \sqrt{M_B}}{p_B \sqrt{M_A}} = \frac{\gamma_A N_A p_A^0 \sqrt{M_B}}{\gamma_B N_B p_B^0 \sqrt{M_A}}, \quad (3.6)$$

а коефіцієнт розділення  $\alpha$  при молекулярному випаровуванні у вакуумі, коли молекули випаровуються і конденсуються, при цьому не взаємодіють між собою і з залишковими газами

$$\alpha = \frac{N'_A / N_A}{N'_B / N_B} = \frac{\gamma_A p_A^0 \sqrt{M_B}}{\gamma_B p_B^0 \sqrt{M_A}}, \quad (3.7)$$

тобто відрізняється від коефіцієнта  $\alpha_p$  при рівноважних умовах множителем  $\sqrt{M_B} / \sqrt{M_A}$ . У разі розбавленого ідеального розчину, коли  $\gamma_A = \gamma_B = 1$ , ідеальний коефіцієнт розділення  $\alpha_i$  при молекулярному випаровуванні визначається наступним чином

$$\alpha_i = \frac{p_A^0 \sqrt{M_B}}{p_B^0 \sqrt{M_A}} \quad (3.8)$$

Використовуючи наведені в табл. 3.1 значення тиску пара домішкових металів в інтервалі робочих температур 600 ... 900 К для Cd і 1000 ... 1300 К для Рб, взяті з книги Несмеянова [98], згідно з формулою (3.8) розраховані значення ідеальних коефіцієнтів розділення  $\alpha_i$  домішкових елементів в зазначеному інтервалі робочих температур, за умови молекулярного випаровування кадмію і свинцю у вакуумі. Результати розрахунків наведені в табл. 3.2 і 3.3.

Таблиця 3.1

Тиск пару деяких металів при різних температурах, мм рт. ст. [98]

| Метал           | Температура, К                         |                                        |                                        |                                        |                                        |                                        |                                        |                      |
|-----------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|
|                 | 600                                    | 700                                    | 800                                    | 900                                    | 1000                                   | 1100                                   | 1200                                   | 1300                 |
| P <sub>4</sub>  | 26,8                                   | 864                                    | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      | -                    |
| As <sub>4</sub> | $1,53 \cdot 10^{-1}$                   | 7,27                                   | 121                                    | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      | -                    |
| Cs              | 4,32                                   | 33,1                                   | 149                                    | 443                                    | -                                      | -                                      | -                                      | -                    |
| ΣSe             | $5,66 \cdot 10^{-1}$                   | 10,8                                   | 94,2                                   | 407                                    | -                                      | -                                      | -                                      | -                    |
| K               | $6,18 \cdot 10^{-1}$                   | 6,87                                   | 40,99                                  | 162,3                                  | 480,8                                  | -                                      | -                                      | -                    |
| <b>Cd</b>       | <b><math>1,71 \cdot 10^{-2}</math></b> | <b>2,42</b>                            | <b>22,0</b>                            | <b>121</b>                             | <b>466</b>                             | -                                      | -                                      | -                    |
| Zn              | $4,67 \cdot 10^{-3}$                   | $1,82 \cdot 10^{-1}$                   | 2,40                                   | 17,6                                   | 85,6                                   | 308                                    | -                                      | -                    |
| ΣTe             | $8,82 \cdot 10^{-4}$                   | $8,50 \cdot 10^{-2}$                   | 1,40                                   | 10,0                                   | 45,7                                   | 153                                    | 395                                    | -                    |
| Na <sub>2</sub> | $4,75 \cdot 10^{-4}$                   | $1,93 \cdot 10^{-2}$                   | $2,96 \cdot 10^{-1}$                   | 2,36                                   | 12,31                                  | 46,16                                  | -                                      | -                    |
| Mg              | $1,11 \cdot 10^{-4}$                   | $7,11 \cdot 10^{-3}$                   | $1,58 \cdot 10^{-1}$                   | 1,74                                   | 10,7                                   | 44,8                                   | 148                                    | 402                  |
| Sr              | $2,69 \cdot 10^{-6}$                   | $2,70 \cdot 10^{-4}$                   | $8,35 \cdot 10^{-3}$                   | $1,17 \cdot 10^{-1}$                   | $9,43 \cdot 10^{-1}$                   | 4,61                                   | 20,5                                   | 50,8                 |
| Ra              | $1,48 \cdot 10^{-6}$                   | $1,39 \cdot 10^{-4}$                   | $4,10 \cdot 10^{-3}$                   | $5,46 \cdot 10^{-2}$                   | $3,90 \cdot 10^{-1}$                   | 1,88                                   | 6,77                                   | 20,4                 |
| ΣSb             | $4,39 \cdot 10^{-7}$                   | $1,18 \cdot 10^{-4}$                   | $7,64 \cdot 10^{-3}$                   | $1,74 \cdot 10^{-1}$                   | $7,83 \cdot 10^{-1}$                   | 2,49                                   | 6,54                                   | 15,6                 |
| Tl              | $1,69 \cdot 10^{-7}$                   | $2,36 \cdot 10^{-5}$                   | $9,78 \cdot 10^{-4}$                   | $1,61 \cdot 10^{-2}$                   | $1,55 \cdot 10^{-1}$                   | $9,78 \cdot 10^{-1}$                   | 4,51                                   | 16,2                 |
| Ca              | $2,49 \cdot 10^{-7}$                   | $3,48 \cdot 10^{-5}$                   | $1,39 \cdot 10^{-3}$                   | $1,17 \cdot 10^{-2}$                   | $1,38 \cdot 10^{-1}$                   | $8,37 \cdot 10^{-1}$                   | 5,79                                   | 19,2                 |
| <b>Pb</b>       | <b><math>3,23 \cdot 10^{-9}</math></b> | <b><math>7,20 \cdot 10^{-7}</math></b> | <b><math>4,07 \cdot 10^{-5}</math></b> | <b><math>8,99 \cdot 10^{-4}</math></b> | <b><math>1,11 \cdot 10^{-2}</math></b> | <b><math>8,37 \cdot 10^{-2}</math></b> | <b><math>4,47 \cdot 10^{-1}</math></b> | <b>1,87</b>          |
| In              | -                                      | $9,30 \cdot 10^{-10}$                  | $1,32 \cdot 10^{-7}$                   | $6,24 \cdot 10^{-6}$                   | $1,34 \cdot 10^{-4}$                   | $7,86 \cdot 10^{-2}$                   | $3,55 \cdot 10^{-1}$                   | 1,33                 |
| Mn              | -                                      | -                                      | $3,59 \cdot 10^{-9}$                   | $3,77 \cdot 10^{-7}$                   | $1,53 \cdot 10^{-4}$                   | $3,03 \cdot 10^{-4}$                   | $3,61 \cdot 10^{-3}$                   | $2,89 \cdot 10^{-2}$ |
| Ag              | -                                      | -                                      | $9,79 \cdot 10^{-10}$                  | $1,07 \cdot 10^{-7}$                   | $4,56 \cdot 10^{-6}$                   | $9,65 \cdot 10^{-5}$                   | $1,23 \cdot 10^{-3}$                   | $9,88 \cdot 10^{-3}$ |
| Ni              | -                                      | -                                      | -                                      | $1,07 \cdot 10^{-9}$                   | $9,36 \cdot 10^{-8}$                   | $3,62 \cdot 10^{-6}$                   | $7,58 \cdot 10^{-5}$                   | $1,62 \cdot 10^{-3}$ |
| Al              | -                                      | -                                      | -                                      | $4,61 \cdot 10^{-9}$                   | $2,61 \cdot 10^{-7}$                   | $6,75 \cdot 10^{-6}$                   | $1,00 \cdot 10^{-4}$                   | $9,88 \cdot 10^{-4}$ |
| Sn              | -                                      | -                                      | -                                      | $7,12 \cdot 10^{-10}$                  | $5,0 \cdot 10^{-8}$                    | $1,29 \cdot 10^{-6}$                   | $1,95 \cdot 10^{-5}$                   | $1,90 \cdot 10^{-4}$ |
| Cu              | -                                      | -                                      | -                                      | $1,16 \cdot 10^{-10}$                  | $1,03 \cdot 10^{-8}$                   | $3,92 \cdot 10^{-7}$                   | $8,15 \cdot 10^{-6}$                   | $1,06 \cdot 10^{-4}$ |
| Au              | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      | $3,33 \cdot 10^{-10}$                  | $1,73 \cdot 10^{-8}$                   | $4,69 \cdot 10^{-7}$                   | $7,01 \cdot 10^{-6}$ |

Σ - сума багатоатомних молекул пару; молекули P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub> і Na<sub>2</sub> дають найбільший внесок в тиск пару.

Таблиця 3.2

Розрахункові значення ідеальних коефіцієнтів розділення домішок  $\alpha_i$  при молекулярному розгону кадмію у вакуумі.

| Молекула<br>пару | Температура, К      |                     |                     |                     |
|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                  | 600                 | 700                 | 800                 | 900                 |
| Hg               | $5,1 \cdot 10^{-5}$ | -                   | -                   | -                   |
| P <sub>4</sub>   | $7,9 \cdot 10^{-4}$ | $2,9 \cdot 10^{-3}$ | -                   | -                   |
| *ΣS              | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | -                   | -                   |
| Fr               | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | $3,8 \cdot 10^{-2}$ | $9,6 \cdot 10^{-2}$ | -                   |
| Cs               | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | $7,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$ | $2,8 \cdot 10^{-1}$ |
| Rb               | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-1}$ | $1,9 \cdot 10^{-1}$ | $3,0 \cdot 10^{-1}$ |
| K                | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $2,1 \cdot 10^{-1}$ | $3,2 \cdot 10^{-1}$ | $3,3 \cdot 10^{-1}$ |
| ΣSe              | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-1}$ | $1,9 \cdot 10^{-1}$ | $2,5 \cdot 10^{-1}$ |
| As <sub>4</sub>  | $1,8 \cdot 10^{-1}$ | $5,3 \cdot 10^{-1}$ | $2,9 \cdot 10^{-1}$ | -                   |
| <b>Cd</b>        | <b>1</b>            | <b>1</b>            | <b>1</b>            | <b>1</b>            |
| Zn               | 2,7                 | 7,6                 | 6,9                 | 5,2                 |
| Te               | $2,2 \cdot 10^1$    | $3,2 \cdot 10^1$    | $1,8 \cdot 10^1$    | $1,4 \cdot 10^1$    |
| Na <sub>2</sub>  | $2,3 \cdot 10^1$    | $8,2 \cdot 10^1$    | $4,7 \cdot 10^1$    | $3,3 \cdot 10^1$    |
| Mg               | $7,2 \cdot 10^2$    | $1,6 \cdot 10^2$    | $6,4 \cdot 10^1$    | $3,2 \cdot 10^1$    |
| Li               | $1,3 \cdot 10^3$    | $6,5 \cdot 10^3$    | $7,3 \cdot 10^2$    | $3,2 \cdot 10^2$    |
| Sr               | $5,6 \cdot 10^3$    | $7,8 \cdot 10^3$    | $2,3 \cdot 10^3$    | $9,1 \cdot 10^2$    |
| Ra               | $1,7 \cdot 10^4$    | $3,5 \cdot 10^4$    | $1,1 \cdot 10^4$    | $4,4 \cdot 10^4$    |
| Ca               | $4,0 \cdot 10^4$    | $3,9 \cdot 10^4$    | $9,3 \cdot 10^3$    | $6,1 \cdot 10^3$    |
| ΣSb              | $4,0 \cdot 10^5$    | $2,2 \cdot 10^4$    | $3,1 \cdot 10^4$    | $7,5 \cdot 10^2$    |
| ΣBi              | $1,0 \cdot 10^5$    | $7,9 \cdot 10^5$    | $4,7 \cdot 10^3$    | $1,7 \cdot 10^1$    |
| Ba               | $1,4 \cdot 10^5$    | $1,6 \cdot 10^5$    | $3,9 \cdot 10^4$    | $1,3 \cdot 10^3$    |
| Tl               | $1,3 \cdot 10^5$    | $1,4 \cdot 10^5$    | $3,0 \cdot 10^4$    | $1,0 \cdot 10^4$    |
| Pb               | $7,6 \cdot 10^6$    | $4,5 \cdot 10^6$    | $7,3 \cdot 10^5$    | $1,8 \cdot 10^5$    |
| Mn               | -                   | -                   | $4,3 \cdot 10^9$    | $2,2 \cdot 10^8$    |

Таблиця 3.3

Розрахункові значення ідеальних коефіцієнтів розділення домішок  $\alpha_i$  при  
молекулярному розгону свинцю у вакуумі.

| Молекула пару          | Температура, К      |                     |                       |                     |
|------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
|                        | 1000                | 1100                | 1200                  | 1300                |
| Cd, Se, Cl, As, Rb, Cs | -                   | -                   | $\ll 1 \cdot 10^{-6}$ | -                   |
| Se                     | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | -                   | -                     | -                   |
| Zn                     | $7,2 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | -                     | -                   |
| $\Sigma$ Te            | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | $8,8 \cdot 10^{-4}$   | -                   |
| Mg                     | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | $6,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$   | $1,6 \cdot 10^{-3}$ |
| Sr                     | $7,7 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | $1,4 \cdot 10^{-2}$   | $2 \cdot 10^{-2}$   |
| Ba                     | $8,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$   | $1,8 \cdot 10^{-1}$ |
| Tl                     | $7,1 \cdot 10^{-2}$ | $8,8 \cdot 10^{-2}$ | $9,8 \cdot 10^{-2}$   | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
| $\Sigma$ Bi            | $4,1 \cdot 10^{-2}$ | $5,1 \cdot 10^{-2}$ | $5,7 \cdot 10^{-2}$   | $6,8 \cdot 10^{-2}$ |
| Ca                     | $3,5 \cdot 10^{-2}$ | $4,6 \cdot 10^{-2}$ | $3,4 \cdot 10^{-2}$   | $4,3 \cdot 10^{-2}$ |
| $\Sigma$ Sb            | $1 \cdot 10^{-2}$   | $3 \cdot 10^{-2}$   | $5 \cdot 10^{-2}$     | $9 \cdot 10^{-2}$   |
| <b>Pb</b>              | <b>1</b>            | <b>1</b>            | <b>1</b>              | <b>1</b>            |
| Mn                     | $3,7 \cdot 10^2$    | $1,5 \cdot 10^2$    | $6,4 \cdot 10^1$      | $3,3 \cdot 10^1$    |
| Ag                     | $1,8 \cdot 10^3$    | $6,5 \cdot 10^2$    | $2,6 \cdot 10^2$      | $1,4 \cdot 10^2$    |
| Al                     | $1,5 \cdot 10^4$    | $4,6 \cdot 10^3$    | $1,6 \cdot 10^3$      | $6,8 \cdot 10^2$    |
| Ni                     | $6,3 \cdot 10^4$    | $1,3 \cdot 10^4$    | $3,1 \cdot 10^3$      | $6,1 \cdot 10^2$    |
| Co                     | $2,1 \cdot 10^5$    | $3,9 \cdot 10^4$    | $9,2 \cdot 10^3$      | $2,7 \cdot 10^3$    |
| Cu                     | $5,9 \cdot 10^5$    | $1,2 \cdot 10^5$    | $3,0 \cdot 10^4$      | $9,8 \cdot 10^3$    |
| Sn                     | $1,7 \cdot 10^5$    | $5,1 \cdot 10^4$    | $1,7 \cdot 10^4$      | $7,4 \cdot 10^3$    |
| Si                     | $9,7 \cdot 10^6$    | $1,1 \cdot 10^6$    | $1,9 \cdot 10^5$      | $4,3 \cdot 10^4$    |
| Cr                     | $3,5 \cdot 10^7$    | $4,2 \cdot 10^6$    | $6,5 \cdot 10^5$      | $1,4 \cdot 10^5$    |
| Fe                     | -                   | $1,5 \cdot 10^7$    | $2,1 \cdot 10^6$      | $4,3 \cdot 10^5$    |
| U                      | -                   | -                   | -                     | $5,7 \cdot 10^9$    |
| V                      | -                   | -                   | -                     | $6,9 \cdot 10^9$    |
| Pt, Mo, Nb, Zr, Hf, W  | -                   | -                   | $\gg 1 \cdot 10^{10}$ | -                   |

За величиною ідеальних коефіцієнтів розділення домішок  $\alpha_i$  в Cd і Pb в інтервалі температур від точки плавлення до температури кипіння, спектр домішкових елементів можна розділити на легколеткі домішки, для яких  $\alpha_i \ll 1$  (верхні частини табл. 3.2 - 3.3 від розташованих в них Cd і Pb відповідно) і важколеткі, для яких  $\alpha_i \gg 1$  (нижні частини таблиць від Cd і Pb відповідно). Домішки з  $\alpha_i \sim 1$  є важковиделяємими домішками. Зокрема, за розрахунковими даними можна зробити висновок, що найближчими легколеткими домішками є: в кадмії - миш'як і селен, в свинці - сурма і кальцій, а найближчими важколеткими домішками в кадмії - цинк, а в свинці - марганець. Ці домішки можна вважати важковиделяємими при дистиляції у вакуумі кадмію і свинцю відповідно. Для більшості домішок, крім зазначених найближчих, розрахункова кратність очищення становить 100 і більше разів, що має відповідати значній мірі очищення від цих домішок.

Для домішок Ni, Al, Sn, Pt, Si, Fe, V, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, W та ін. тиск пару при температурах дистиляції кадмію і свинцю настільки низька, що не представляється можливим їх визначення. Це означає, що летючість цих елементів в кадмії і свинці дуже низька і очищення дистиляцією буде ефективною.

У табл. 3.4 - 3.5 містяться розрахункові дані про швидкість випаровування кадмію і свинцю при різних температурах, отримані за допомогою рівняння Кнудсена - Ленгмюра (3.5) і даних роботи [98].

Таблиця 3.4

Розрахункові значення швидкості випаровування кадмію  $W$ ,  $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

| Температура, К             | 600                 | 700                 | 800                 | 900 | 1000 |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|------|
| Швидкість<br>випаровування | $4,3 \cdot 10^{-4}$ | $5,6 \cdot 10^{-2}$ | $4,8 \cdot 10^{-1}$ | 2,5 | 9,1  |

Таблиця 3.5

Розрахункові значення швидкості випаровування свинцю  $W$ ,  $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .

| Температура, К          | 1100                | 1200                | 1300                |
|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Швидкість випаровування | $2,13\cdot 10^{-3}$ | $1,09\cdot 10^{-2}$ | $4,39\cdot 10^{-2}$ |

### 3.2. Розрахунок ефективності очищення розплаву від змінення початкової маси металу і ступеня очищення конденсату від долі перегонки [ 2, 5, 9]

Для виведення і побудови залежності ступеня очищення розплаву  $x_p/x_0$  від долі залишку  $G_p/G_0$  для легколетких домішок використовується рівняння Релея [99]:

$$\frac{G_0}{G_p} = \int_{y_i}^{y_0} \frac{dy}{x-y}, \quad (3.9)$$

де  $x_0$  і  $x_p$  - початковий і кінцевий вміст домішки В в розплаві компонента А, ваг. %,  $G_0$  та  $G_p$  - початкова і кінцева маса розплаву,  $x$  і  $y$  - процентний вміст даного компонента в розплаві і газовій фазі.

Це рівняння було перетворено Мартіном [85, 99] наступним чином:

$$\lg \frac{G_p}{G_0} = \frac{p_A^0 \sqrt{M_B}}{p_A^0 \sqrt{M_B} - p_B^0 \sqrt{M_A}} \cdot \left( \frac{p_B^0 \sqrt{M_A}}{p_A^0 \sqrt{M_B}} \lg \frac{x_p}{x_0} - \lg \frac{100 - x_p}{100 - x_0} \right), \quad (3.10)$$

де  $p_A^0$ ,  $p_B^0$  – тиск пару чистих компонентів А і В, а  $M_A$ ,  $M_B$  - молекулярна маса компонентів А і В, відповідно.

У випадку, коли вміст домішки в розплаві є малим ( $x_0$  і  $x_p \ll 100$  %), рівняння (3.10), що застосовується зазвичай для розрахунку дистиляції подвійних сплавів близьких до Раулевських систем в умовах ідеального перемішування, може бути спрощено [100, 101], і з урахуванням (3.8) записано у вигляді:

$$\lg \frac{G_p}{G_0} = \frac{1}{\alpha_i - 1} \lg \frac{x_p}{x_0}, \quad (3.11)$$

Таким чином, залежність  $x_p/x_0$  від  $G_p/G_0$  має вигляд:

$$\frac{x_p}{x_0} = \left( \frac{G_p}{G_0} \right)^{\alpha_i - 1}. \quad (3.12)$$

Також, при вивченні дистиляції представляє інтерес знання аналітичного виду залежності ступеня очищення конденсату  $x_k/x_0$  від долі перегонки  $G_k/G_0$ . Для виведення і побудови залежності  $x_k/x_0$  і  $G_k/G_0$  скористаємося співвідношенням  $G_0x_0 - G_px_p = G_kx_k$ , з якого випливає:

$$x_k = \frac{G_0x_0 - G_px_p}{G_k} = x_0 \frac{1 - \frac{x_p}{x_0} \left( 1 - \frac{G_k}{G_0} \right)}{\frac{G_k}{G_0}}, \quad (3.13)$$

де  $x_k$  - вміст домішки в конденсаті, ваг. %,  $G_k$  - маса конденсату.

Якщо врахувати, що

$$G_0 = G_p + G_k, \quad (3.14)$$

то (3.12) можна записати у вигляді:

$$\frac{x_p}{x_0} = \left( 1 - \frac{G_k}{G_0} \right)^{\alpha_i - 1} \quad (3.15)$$

Підставляючи (3.14) в (3.13), отримуємо залежність  $x_k/x_0$  від  $G_k/G_0$ .

$$\frac{x_k}{x_0} = \frac{1 - \left( 1 - \frac{G_k}{G_0} \right)^{\alpha_i}}{\frac{G_k}{G_0}}. \quad (3.16)$$

Рівняння (3.12), (3.16) є спрощеними рівняннями для розрахунку дистиляції при малому вмісті домішки. Вигляд залежностей цих рівнянь визначається значенням  $\alpha_i$ .

Використовуючи дані рівняння (3.12) і (3.16), для основних домішок зроблені розрахунки змінення вмісту легколеткого домішкового елемента  $x_p/x_0$  в залежності від змінення маси розплаву  $G_p/G_0$  та змінення вмісту важколеткого домішкового елемента  $x_k/x_0$  в конденсаті від ступеня перегонки  $G_k/G_0$ , враховуючи температурні режими процесу перегонки Cd і Pb, які оцінювалися на основі результатів попередніх розрахунків.



Ці розрахунки носять наближений характер і засновані на припущеннях про ідеальне перемішування розплаву і підпорядкованість його закону Рауля, які рідко виконуються на практиці і, тому, рідко спостерігається збіг розрахункових і експериментальних результатів. Проте, ці розрахунки корисні для оцінки різних технологічних параметрів процесу рафінування металів дистиляцією у вакуумі.

Як приклад на рис. 3.1,а і 3.2,а наведено графічні залежності  $x_P/x_0 = f(G_P/G_0)$  для K, Cs, P в Cd і Tl, Ca, Mg в Pb при заданих температурах, а на рис. 3.1,б і 3.2,б наведено графічні залежності  $x_K/x_0 = f(G_K/G_0)$  для Zn, Te, Na в Cd і Mn, Ag, Cu в Pb. Графічне подання залежностей (3.12, 3.16), для візуалізації, наведені зі зворотним значенням параметра  $\alpha_i$ , тобто  $\beta = 1/\alpha_i$ .

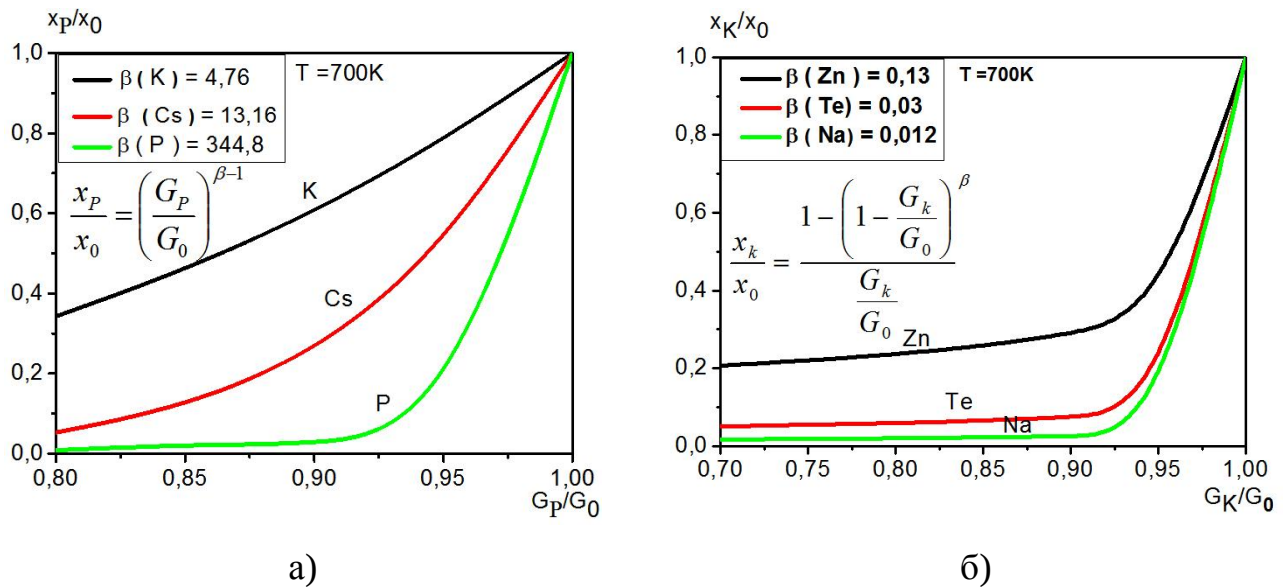


Рис. 3.1. Результати розрахунку ефективності дистиляційного очищення кадмію:

- а) залежність ступеня очищення розплаву Cd від K, Cs і P від долі залишку;
- б) залежність ступеня очищення конденсату Cd від Zn, Te і Na від долі перегонки.

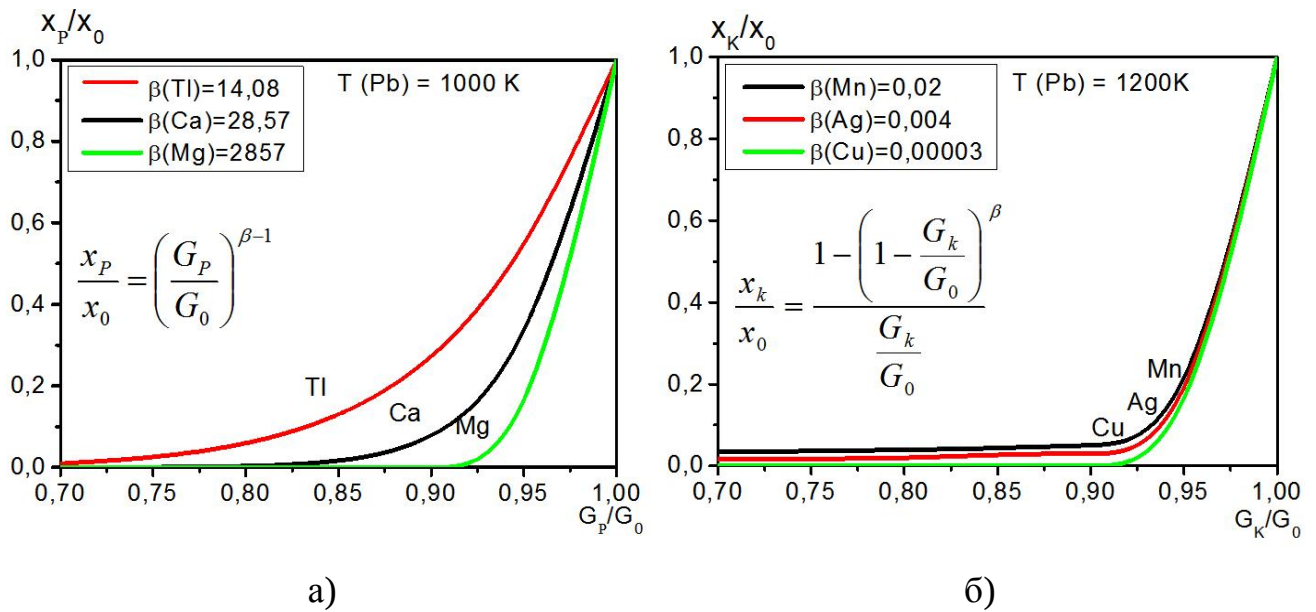


Рис. 3.2. Результати розрахунку ефективності дистиляційного очищення свинцю:

- а) залежність ступеня очищення розплаву Pb від Tl, Ca і Mg від долі залишку;  
 б) залежність ступеня очищення конденсату Pb від Mn, Ag и Cu від долі перегонки.

Аналіз залежностей показує, що від легколетких домішок Cs і P ( $\alpha_i \ll 1$ ) більш ніж 10-ти кратне очищення розплаву буде відбуватися при випаровуванні Cd не більше 10 %, для зниження вмісту K в Cd в 10 разів необхідно випарувати приблизно 50 % завантаження. Для важколетких домішок Te і Na ( $\alpha_i \gg 1$ ) більш ніж 10-ти кратне очищення конденсату буде відбуватися при перегонці Cd в конденсат не менше 95 %.

Аналогічна ситуація і для свинцю. Очищення від легколетких домішок відгонкою їх з розплаву буде ефективною для домішок з  $\alpha_i < 10^{-2}$ . Наприклад, для зниження вмісту Mg в Pb в 10 разів необхідно випарувати не більше 5 % завантаження. Очищення від важколетких домішок шляхом перегонки рафінуємого металу в конденсат буде ефективною вже при  $\alpha_i > 5 \cdot 10^1$ . Так, для зниження Mn, Ag і Cu в конденсаті Pb в 10 разів перегонка вихідного металу може становити  $> 90\%$ . Ці розрахунки враховувалися при виборі

температурних і часових режимів процесів дистиляції і при розробці дистиляційного пристрою [14].

### 3.3. Розрахунок часової залежності подвійного сплаву при випаровуванні його у вакуумі

Для встановлення часових залежностей  $x_p/x_0$  і  $x_k/x_0$  скористаємося справедливим для випадку малого вмісту компонента В в розплаві виразом для маси конденсату  $G_K$ :

$$G_K = W_A \cdot F \cdot t, \quad (3.17)$$

де  $W_A$  – швидкість випаровування чистого компонента А,  $F$  – поверхня випаровування розплаву,  $t$  – час.

З урахуванням (3.14) і (3.17) можна записати:

$$G_P = G_0 - W_A \cdot F \cdot t. \quad (3.18)$$

Тоді підставляючи рівняння (3.18) в (3.12) і (3.17) в (3.16), отримуємо:

$$\frac{x_p}{x_0} = \left( 1 - \frac{F}{G_0} W_A t \right)^{\alpha_i - 1}, \quad (3.19)$$

$$\frac{x_k}{x_0} = \frac{1 - \left( 1 - \frac{F}{G_0} W_A t \right)^{\alpha_i}}{\frac{F}{G_0} W_A t}. \quad (3.20)$$

На додаток до спільного розгляду умов відгону металів представляє інтерес математичний опис швидкості відгону легколетких домішок в залежності від властивостей подвійного сплаву, його поверхні і температури. В роботі [62] наведено математичний аналіз по Макулову деяких залежностей для випадків, коли може бути застосовано рівняння Ленгмюра, де наводиться вираз для відгону домішки з низьким її вмістом в залежності від часу  $t$ .

Для обчислення часу, необхідного для зниження вмісту домішки компонента В від молярної концентрації  $N_0$  до  $N_1$  Макулов використовував рівняння [85]:

$$WFdt = -G_0 \frac{dy}{100}, \quad (3.21)$$

де  $W$  – швидкість випаровування розплаву,  $F$  - поверхня випаровування,  $y$  - доля летючого домішкового компонента В в металі, ваг. %.

Рішенням цього рівняння є вираз:

$$t = \frac{G_0}{kbp_B^0\gamma_B F} \ln \frac{N_0}{N_1}, \quad (3.22)$$

де  $N_0$  і  $N_1$  - початкова і кінцева молярна концентрація домішкового компонента В у розплаві,  $b = M_B/M_A$ ,  $M$  - атомна або молекулярна маса основи А і домішки В,  $k = \frac{W_B}{p_B^0}$  - коефіцієнт пропорційності між швидкістю випаровування  $W_B$  чистого компонента В і тиском пари  $p_B^0$ ,  $\gamma_B$  - коефіцієнт активності компонента В.

Зазначимо також, що рівняння (3.19) відрізняється від виведеного Макуловим [85] рівняння часової залежності (3.22), яке може бути записано у вигляді:

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-kbp_B^0\gamma_B \frac{F}{G_0}t\right). \quad (3.23)$$

Якщо при виведенні рівнянь (3.19) і (3.20) вважалося, що спад маси розплаву відбувається за рахунок випаровування основного компонента А, то при виводі рівняння (3.23) приймалося, що основний компонент не летючий, а спад маси розплаву є наслідком випаровування домішки, швидкість випаровування  $W_B$  якої залежить від концентрації домішки  $N_1$ .

У разі ідеальних розбавлених розчинів, що підкорюються закону Рауля, коефіцієнт активності домішки  $\gamma_B$  можна вважати близьким до одиниці, тобто вираз (3.22) можна записати у вигляді:

$$\ln \frac{N_1}{N_0} = -kbp_B^0 \frac{F}{G_0} t, \quad (3.24)$$

з якого видно, що вміст летючого компонента в сплаві при вакуумному відгоні зменшується в часі по експоненті. Щоб знизити молярну долю летючого компонента в сплаві від  $N_0$  до  $N_1$  згідно рівнянню (3.24), потрібен відгін протягом часу

$$t = \frac{G_0}{kbp_B^0 F} \ln \frac{N_0}{N_1}. \quad (3.25)$$

З цієї формули випливає, що при  $N_1 \rightarrow 0$  величина  $t \rightarrow \infty$ , тобто кінцевий час відгону повне видалення летючого компонента зі сплаву неможливо.

У табл. 3.6-3.7, згідно (3.25), наведені розрахунки часової залежності ступеня очищення розплавів кадмію і свинцю при різних температурах витримки розплаву у вакуумі при значеннях  $G_0/F = 20$  г / см<sup>2</sup> для Cd і  $G_0 / F = 42$  г / см<sup>2</sup> для Pb (близьких до експериментальних).

Таблиця 3.6

Розрахунок часової залежності ступеня очищення розплаву Cd від As, Se і Cs у вакуумі при різних температурах розплаву ( $G_0/F = 20$  г/см<sup>2</sup>).

| Кратність<br>очищення<br>$N_0/N_1$ | Видалення<br>As     |                     | Видалення<br>Se     |                     | Видалення<br>Cs     |                     |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                    | $\alpha_i$          |                     |                     |                     |                     |                     |
|                                    | $1,8 \cdot 10^{-1}$ | $5,3 \cdot 10^{-1}$ | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-1}$ | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | $7,6 \cdot 10^{-2}$ |
|                                    | 600 K               | 700 K               | 600 K               | 700 K               | 600 K               | 700 K               |
|                                    | Час t, хвилин       |                     |                     |                     |                     |                     |
| 2                                  | 98                  | 22                  | 13,6                | 0,8                 | 2,2                 | 0,3                 |
| 5                                  | 226                 | 51                  | 31,5                | 1,7                 | 5,3                 | 0,7                 |
| 10                                 | 325                 | 74                  | 45,4                | 2,5                 | 7,6                 | 1,0                 |
| 100                                | 651                 | 147                 | 90,8                | 5                   | 15,2                | 2,1                 |

Таблиця 3.7

Розрахунок часової залежності ступеня очищення розплаву Pb від Ba, Te, Sr, Mg у вакуумі при температурі розплаву 1100 К ( $G_0/F = 42 \text{ г/см}^2$ ).

| Кратність очищення<br>$N_0/N_1$ | Видалення<br>Ba     | Видалення<br>Te     | Видалення<br>Sr     | Видалення<br>Mg     |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                 | $\alpha_i$          |                     |                     |                     |
|                                 | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | $8,2 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | $6,4 \cdot 10^{-4}$ |
|                                 | Час t, хвилин       |                     |                     |                     |
| 2                               | 48,83               | 39,01               | 9,86                | 3,66                |
| 5                               | 113,37              | 90,57               | 22,9                | 8,49                |
| 10                              | 162,19              | 129,58              | 32,76               | 12,15               |
| 100                             | 324,39              | 259,17              | 65,516              | 24,30               |

Очищення кадмію і свинцю від легколетких домішок сильно залежить від коефіцієнтів розділення домішок  $\alpha_i$ , а значить і від температури їх розплавів. Для кадмію поблизу його температури плавлення буде ефективним відгін домішок, що мають  $\alpha_i < 0,01$ . Для домішок зі значенням  $\alpha_i > 0,01$  ефективність відгону значно підвищується з перегрівом розплаву на 100 градусів від температури плавлення. Це можна використовувати як технологічний прийом швидкого видалення з розплаву домішок, що мають низькі значення коефіцієнтів розділення  $\alpha_i$ .

Розрахунок часової залежності ступеня очищення розплаву Pb від легколетких домішок при температурі розплаву близької до температури дистиляції ( $T_p \sim 0,9T_{\text{дист}}$ ) і рівною 1100 К - показує, що зниження в 10 - 100 разів домішок з коефіцієнтом розділення  $\alpha_i > 1 \cdot 10^{-2}$  вимагає тривалої витримки розплаву при цій температурі, що конкретно реалізується в результаті виконаних досліджень комплексного процесу глибокого рафінування археологічного свинцю, за допомогою запатентованого дистиляційного пристрою [5, 9, 14].

Підвищення ефективності видалення домішок з близькими до одиниці значеннями коефіцієнтів розділення ( $\alpha_i \sim 1$ ) можливо частково шляхом конденсації пари основного компонента на конденсатор, нагрітий до температури, близької температурі плавлення основного компонента. Для глибокого ж очищення від цих домішок необхідно застосування альтернативних процесів, що мають інший механізм розділення домішок.

### **3.4. Термодинамічні розрахунки для визначення впливу гетерного фільтру на процес дистиляційного очищення природного і ізотопно-збагаченого кадмію**

Для хімічно активних металів дистиляція у вакуумі є найкращим методом очищення від газових домішок і вуглецю, оскільки в цьому випадку зменшується окислення і газопоглинання. Кисень і вуглець, як правило, видаляються з металів не в атомарному стані, а у вигляді сполук, тому при дистиляції у вакуумі потрібно поєднувати процеси випаровування і конденсації з відновлювальними реакціями, які можуть бути здійснені при використанні хімічно активних гетерних фільтрів.

На початковому етапі очищення видалення кисню і вуглецю відбувається у вигляді їх легколетких сполук з іншими домішками. Ефективність видалення цих домішок і сполук залежить від їх кількісного співвідношення. У міру підвищення чистоти металу кисень, вуглець і азот, що утворюють сильні зв'язки з основою у вигляді оксидів, карбідів, нітридів, часто стають важко видаєними залишковими домішками. Метал що випаровується може також утворювати сполуки з атомами і молекулами газового середовища. Якщо утворені сполуки стабільні, то домішка може потрапляти в дистилят. Таким чином, при глибокому рафінуванні металів слід звернути увагу на поведінку стабільних оксидів, карбідів і нітридів.

Розглянемо поведінку домішок проникнення в Cd спочатку на прикладі кисню. Процеси випаровування у вакуумі кадмію і домішки кисню

супроводжуються реакціями утворення і розпаду оксидів. Кадмій утворює стабільний оксид CdO, існуючий в конденсованому та газоподібному станах. Реакція утворення оксиду кадмію має вигляд:  $2\text{Cd (gas)} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}$ .

Однією з характеристик відносної стійкості різних окислів металів MeO є їх кисневий потенціал або змінення вільної енергії Гіббса  $\Delta G_{\text{MeO}}$  при утворенні оксидів. Для його оцінки можна використовувати стандартний вираз 3.26, для випадку, коли активність MeO дорівнює 1 і  $T_{\text{кип}}^{\text{Me}} < T_{\text{кип}}^{\text{MeO}}$ , а також з поправкою на величину, що враховує перехід до газоподібного стану з тиском P:

$$\Delta G_{\text{MeO}} = \Delta G_{\text{MeO}}^0 - 2RT \ln \frac{P}{1,013 \cdot 10^5}, \quad (3.26)$$

де  $\Delta G_{\text{MeO}}^0$  – стандартне змінення енергії Гіббса для реакції утворення оксиду металу, P - тиск парів металу, бар, T - температура процесу дистиляції  $\sim 0,6 T_{\text{кип}}^{\text{Me}}$ , а  $T_{\text{кип}}^{\text{Me}}$  - температура кипіння металу при атмосферному тиску, К.

Кисневий потенціал або змінення стійкості оксиду кадмію від температури і тиску при дистиляції кадмію вище точки кипіння (1039,15 K) з урахуванням (3.26) запишеться у вигляді:

$$\Delta G_{\text{CdO}} = -722426 + 399,24 \cdot T - 38,3 \cdot T \lg \frac{P}{1,013 \cdot 10^5} \quad (3.27)$$

Однак через сильне випаровування кадмію у вакуумі вже при  $T = 623 \dots 693$  K, його дистиляцію можна проводити вже при цих температурах, а вираз (3.27) екстраполювати на цю область, бо Cd тут також має парову фазу.

Азот з кадмієм може утворити нітрид  $\text{Cd}_3\text{N}_2$ , який розкладається при температурі близькій до температури плавлення Cd. Розчинність азоту в кадмії не відбувається до температури 673 K [102].

У системах Cd-C розчинність вуглецю в кадмії при температурах його випаровування мала. При нагріванні у вакуумі має місце газовиділення з кадмію у вигляді CO і  $\text{CO}_2$ .

Таким чином, газоподібний азот, що утворюється, видаляється з матеріалу завдяки вакуумній системі і частково поглинається гетером. Очищення кадмію



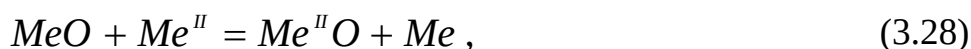
від вуглецю в процесі дистиляції із застосуванням гетерного фільтру може проходити шляхом відновлення летючої сполуки CO з утворенням оксидів з металами гетера. Парціальні тиски  $P(\text{CO})$  і  $P(\text{CO}_2)$  вважаються малими в порівнянні із загальним тиском в системі, який визначається парами основного металу кадмію. Молекули CdO, що утворюються в паровій фазі, також можуть досягати гетера шляхом їх перенесення атомами Cd, що інтенсивно випаровуються при тиску парів кадмію  $\sim 1 \dots 10^{-2}$  мм рт. ст. Молекули кисню і парів кадмію, які потрапляють в гетерний фільтр можуть там утворити оксид, тому необхідно провести порівняння  $\Delta G_{\text{CdO}}$  утворення оксиду CdO і  $\Delta G_{\text{MeO}}$  для утворення окислів компонентів гетеру в робочому інтервалі температур і тисків газового середовища.

Виходячи з вище викладеного, при виборі гетерного матеріалу для очищення Cd необхідно враховувати наступні вимоги: висока хімічна активність гетеру до газових домішок (H, N, O) і газам, що містять вуглець, не взаємодія гетера з парами Cd, низькі значення пружності парів матеріалу гетера при температурі використання, висока сорбційна активність в інтервалі робочих температур процесу дистиляції (633 ... 723 K). В ННЦ ХФТІ раніше були досліджені сорбційні властивості ряду хімічно активних металів, інтерметалевих сполук і сплавів на основі цирконію та гафнію [103, 104]. Ці матеріали мають робочу температуру 473 ... 773 K і можуть бути неодноразово використані після відповідної активації. У підсумку в якості матеріалу гетерного фільтру, був обраний сплав Zr(51%) - Fe(49%), через високі сорбційні характеристики, простоти отримання і порівняно низьку вартість (в Україні на ПО ПХЗ випускається цирконій-залізна лігатура марки Фпр-00 (ТУ 05.20157-93) приблизно такого ж складу).

У роботі [8] наведені результати термодинамічних розрахунків для очищення Cd від домішок проникнення в процесі вакуумної дистиляції з гетерним фільтром Zr-Fe.

Показано, що стабільність оксидів Cd зменшується з підвищенням температури системи і зменшенням тиску. Якщо в процесі дистиляції металу

досягнутого тиску і температури в системі недостатньо для розпаду оксиду, то для очищення можна використовувати відновлення металів з оксидів  $MeO$  із застосуванням відновлювачів. Схема реакції відновлення має вигляд:



де  $Me''$  – метал-відновник, в якості якого був гетерний твердий сплав Zr-Fe. Цирконій і залізо мають велику хімічну спорідненість до кисню. У конденсованому стані для умов, що розглядаються, встановлено наявність лише одного стабільного оксиду - діоксиду цирконію  $ZrO_2$  і відновлення  $CdO$  цирконієм легко здійснено з точки зору термодинаміки в усьому дослідженому інтервалі температур і тисків [105, 106]. Можна очікувати і підвищену ефективність очищення Cd від кисню шляхом проведення реакції відновлення цирконієм в присутності оксидів заліза [106]. Залізо легко окислюється в окислювальному середовищі з утворенням  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  і  $Fe_2O_3$  [105, 106].

Цілком реальним шляхом очищення від вуглецю за допомогою гетеру може бути відновлення C з летючої сполуки  $CO$ , що виділяється з об'єму Cd, з утворенням оксидів цирконію і виділенням твердого вуглецю на поверхні гетеру. Умовою відновлення вуглецю є більш висока хімічна спорідненість металевого гетеру до кисню, ніж вуглецю до кисню.

Експериментально показано більш високий рівень очищення Cd як від газових домішок і вуглецю так і від металевих, шляхом дистиляції у вакуумі через гетер з ZrFe, в порівнянні з дистиляцією через гетер з чистого Zr.

### 3.5. Висновки до розділу 3

Таким чином, використовуючи описані розрахункові методики, були визначені різні параметри при рафінуванні археологічного свинцю, природного та ізотопно-збагаченого кадмію дистиляцією у вакуумі.

Описано вплив гетерних матеріалів, сформульовані вимоги до гетера і зроблений вибір робочого матеріалу гетера для очищення природного кадмію і ізотопно-збагачених  $^{106}Cd$  і  $^{116}Cd$  від домішок проникнення.

Виконаний термодинамічний аналіз окисно-відновлювальних реакцій оксидів кадмію і вуглецю з матеріалом гетеру зі сплаву Zr-Fe дозволив отримати вихідні дані для вибору оптимальних температурних і вакуумних умов проведення процесів глибокого рафінування кадмію від домішок проникнення.

## РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАФІНУВАННЯ СВИНЦЮ, ПРИРОДНОГО І ІЗОТОПНО-ЗБАГАЧЕНОГО КАДМІЮ ДИСТИЛЯЦІЄЮ У ВАКУУМІ

### 4.1. Рафінування свинцю

#### 4.1.1. Вихідний матеріал

Як згадувалося вище, для виробництва якісних сцинтиляційних кристалів  $\text{PbWO}_4$  вихідний свинець і отриманий з нього оксид свинцю повинні мати як високий рівень радіоактивної чистоти, так і високий рівень чистоти по іншим хімічним домішкам, тому бажано використовувати радіочистий свинець, наприклад, археологічний.

У даній роботі, вихідним матеріалом для рафінування служив археологічний свинець грецького походження, виявлений на дні Чорного моря біля південного берега Криму серед залишків грецького корабля I століття до н.е. Методом ізотопного розбавлення, відділу радіогеохронології Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. Н.П. Семененко НАН України (м. Київ), при порівнянні даних вимірювань з відомими співвідношеннями ізотопів для різних родовищ античності [107, 108], вдалося встановити, що виявлений свинець був здобутий на родовищі срібно-свинцевих руд на горі Лавріон в сорока кілометрах на південний схід від Афін (Аттика, Греція) [5]. Слід зазначити, що активність  $^{210}\text{Pb}$  в грецькому свинці оцінена на рівні  $<(0,2-0,9)$  мБк / кг, що на порядки менше порівняно із спеціальним низько радіоактивним свинцем [109].

Елементний склад у вихідному археологічному свинці, оцінений двома методиками, за допомогою лазерної мас-спектрометрії (ННЦ ХФТІ) і мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (Національна лабораторія Гран Сассо, Італія), наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Вміст основних домішкових елементів у вихідному археологічному свинці [5].

| Домішка  | Вміст домішок · 10 <sup>-4</sup><br>мас. % |        |
|----------|--------------------------------------------|--------|
|          | ICP-MS                                     | LMS    |
|          | НЛГС                                       | ХФТІ   |
| Mg       | < 1                                        | 0,09   |
| Al       | < 1                                        | 1,5    |
| Si       | < 25                                       | 1,0    |
| K        | < 10                                       | 0,5    |
| Ca       | < 5                                        | 0,6    |
| Ti       | < 0,5                                      | < 0,09 |
| V        | < 0,01                                     | < 0,07 |
| Cr       | < 0,1                                      | < 0,09 |
| Mn       | < 0,05                                     | < 0,08 |
| Fe       | < 10                                       | < 0,09 |
| Co       | < 0,01                                     | < 0,09 |
| Ni       | < 0,1                                      | < 0,2  |
| Cu       | 200                                        | 6      |
| Zn       | < 0,3                                      | 3      |
| Ag       | 80                                         | 30     |
| Cd       | < 0,05                                     | 5      |
| Sn       | -                                          | < 0,08 |
| Sb       | 230                                        | 5      |
| Th (ppb) | < 2                                        | -      |
| U (ppb)  | < 1                                        | -      |

Як випливає з табл. 4.1, чистота археологічного свинцю знаходиться на рівні не менше 99,94 мас. %, що відповідає чистоті сучасній марці свинцю технічної чистоти С2 (ДЕСТ 3778 98).

#### 4.1.2. Опис пристрою і особливостей процесу рафінування археологічного свинцю

Особливістю свинцю є те, що він відноситься до легкоплавких металів ( $T_{\text{пл}} = 327,5^{\circ}\text{C}$ ) і характеризується низькою пружністю пару при температурі плавлення ( $3,26 \cdot 10^{-9}$  мм рт. ст.) [100]. Експериментальні дані по дистиляції у вакуумі інших легкоплавких металів (Cd, Zn, Te та ін.) показують, що прийнятним швидкостям випаровування в процесах дистиляції відповідають тиски їх парів на рівні  $(2 \dots 6) \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст., що для свинцю відповідає температурі розплаву  $930 \dots 970^{\circ}\text{C}$  [100]. Ці дані були вихідними для підбору температурного параметру процесу дистиляції, який склав  $\sim 950^{\circ}\text{C}$ .

Відповідно до проведених досліджень для глибокого очищення археологічного свинцю був запропонований підхід, що поєднує фільтрацію розплаву металу з подальшою дистиляцією і конденсацією пара в рідку фазу при температурі конденсації, близької до температури дистиляції [5, 9, 14]. Тому процес глибокого рафінування археологічного свинцю проводили в два етапи:

- 1) очищення вихідного металу фільтрацією у вакуумі;
- 2) рафінування дистиляцією у вакуумі з одночасним прогріванням конденсату.

Згідно із запропонованою методикою, на першому етапі вихідний свинець нагрівався трохи вище  $T_{\text{пл}}$  і піддавався попередній фільтрації у вакуумі (тиск не більше  $10^{-5}$  мм рт. ст.) в спеціально виготовленому пристрої квазізамкненого типу, який суміщає фільтрацію і розливання металу в мірні злитки, за допомогою пластини - "фільтра" з невеликою конусністю і отвором посередині (див. рис. 4.1). Пластину з вихідним металом встановлювали в тигель вище середини його висоти і здійснювали злив розплавленого завантаження в тигель. Така процедура фільтрації необхідна для очищення вихідного металу, як від власних оксидів, так і від присутніх в ньому оксидів домішкових елементів, що призводить до додаткової очистки вихідного металу від легколетких домішок, які осідають тонким шаром на конденсатор, а після закінчення цього процесу

видаляються разом з оксидами і шлаками з пластини - "фільтра". Видалення окисних забруднень сприяє також, підвищенню продуктивності подальшого процесу рафінування методом дистиляції у вакуумі.

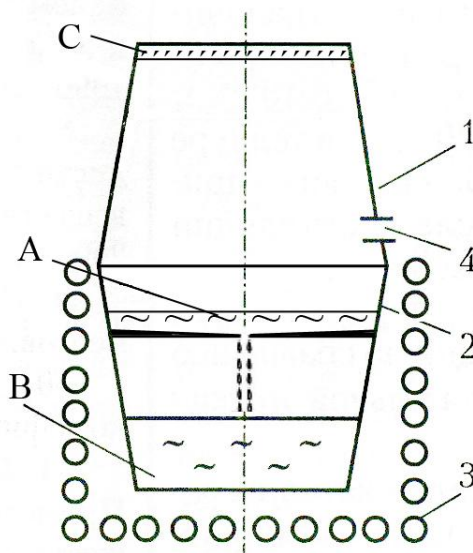


Рис. 4.1. Схема пристрою для фільтрації і розливання:

А - вихідний метал; В - відфільтрований метал; С - шар конденсату з легколеткими домішками;

1 - конденсатор; 2 - тигель; 3 - нагрівач; 4 - отвір, призначений для вакуумування і видалення легколетких домішок.

Схема пристрою і його роботи при дистиляції свинцю, наведена на рис. 4.2. Пристрій складається з тигля 2 для завантаження вихідного металу 3, який накриває конусоподібна кришка 1, і ємності-конденсатора 6 для збору розплаву рафінованого металу 5, щільно приєднаної до дна тигля 2. У ємності-конденсаторі є отвір 4 для часткового видалення легколетких домішок. Тигель з ємністю-конденсатором розташовані на штоку (рис. 2.2., Розділ 2), з можливістю переміщення уздовж осі щодо теплових екранів і нагрівача. Кришка 1, тигель 2, ємність-конденсатор 6 виконані з високочистого щільного графіту марки МПГ-7 з мінімальним вмістом домішок, що має хімічну інертність по відношенню до свинцю, а інша оснастка з чистого графіту марки ОСЧ - 7-3 (ТУ 48-20- 90-82).

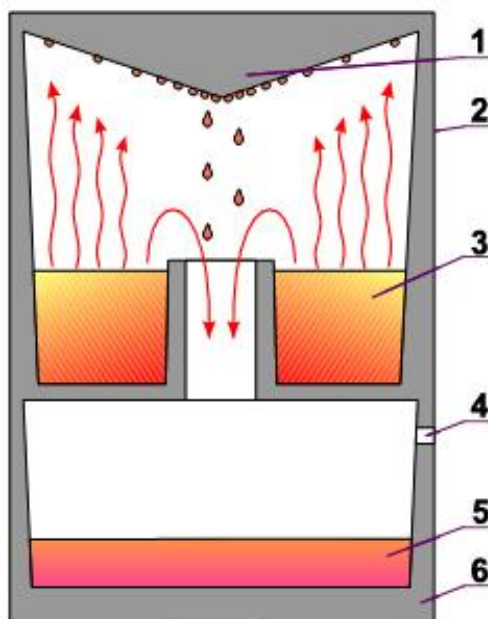


Рис. 4.2. Схема пристрою і його роботи для дистиляції свинцю:

1 - кришка; 2 - тигель з патрубком; 3 - розплав вихідного металу;  
4 - отвір; 5 - розплав рафінованого металу; 6 - збірник ємність.

Даний розроблений пристрій, на який отримано патент України [14], використовувався на другому етапі рафінування. Відфільтрований свинець вагою  $\sim 1$  кг містився в тигель 2 з патрубком (рис. 4.2.). Розплав свинцю нагрівали до  $950^{\circ}\text{C}$ . При випаровуванні свинець конденсувався в рідку фазу на конусоподібній кришці 1 і стікав в збірник рафінованого металу 6. При випаровуванні з тигля  $\sim 95\%$  свинцю, відбувається його очищення від важколетких домішок (Cu, Fe, Si, Ni, Ag, Al, Sb, Bi, Sn, Mn, та ін.), які залишаються в залишку в тиглі 2. Легколеткі домішки (Na, As, та ін.) надходять разом з основним металом в збірник рафінованого металу 6, що нагрівається. Оскільки збірник з рафінованим металом 6 в процесі рафінування знаходиться при підвищеній температурі (приблизно  $850^{\circ}\text{C}$ ), легколеткі домішки випаровуються і видаляються через спеціальний отвір 4 за рахунок витримки очищеного конденсату протягом проведення процесу рафінування ( $\sim 5,5$  год) при температурі ( $T_{\text{конд.}} \approx 0,9 T_{\text{дист.}}$ ).



Таким чином, у запропонованій схемі рафінування одночасно відбувається очищення від важколетких і легколетких домішок, що значно підвищує продуктивність процесу і вихід придатної продукції. Температуру випаровування контролювали вольфрам-ренієвою термopарою, розташованою в отворі днища тигля 2 (на рис. 4.2. не показано).

#### **4.1.3. Отримані результати рафінування археологічного свинцю**

Елементний склад свинцю контролювали за допомогою мас-спектрометрів з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS). Мас-спектри знімали в Національній лабораторії Гран Сассо (Італія) і в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. Н.П. Семененко (ІГХМР) НАН України (м. Київ). Крім того, концентрації домішок вимірювали за допомогою лазерної мас-спектрометрії (LMS) в ННЦ ХФТІ НАН України.

Результати аналізу елементного складу основних домішкових елементів в археологічному свинці до і після рафінування дистиляцією у вакуумі наведені в порівняльній таблиці. 4.2 [5].

Як видно з табл. 4.2, після рафінування чистота свинцю становила не менше 99,9996 мас. %. Такий хімічний склад відповідає свинцю високої чистоти марки С000 (ДЕСТ 22861 93). Основними домішками в археологічному свинці є Cu, Sb і Ag. Після рафінування концентрація їх значно знижується - більш ніж в 10-500 разів. Вміст інших домішок в очищеному свинці знаходиться нижче межі чутливості методів аналізу: для Rb, Y, Zr, Nb, Ru, Pt, Au  $<1 \cdot 10^{-8}$  ppm; для Sc, In, Te  $<1 \cdot 10^{-7}$  ppm; для Se, Pd  $<1 \cdot 10^{-6}$  ppm.

Деякі відмінності у визначенні концентрацій домішок свинцю виміряних різними методами, які також можна спостерігати в таблиці, можуть бути пояснені ефектом інструментальної пам'яті по відношенню до попередньо проаналізованих зразків, коли елементи з високою концентрацією в попередньому вимірі підвищують фон в наступних вимірах.

Таблиця 4.2

Вміст основних домішкових елементів в археологічному свинці до і після рафінування [5].

| Домішка   | Вміст домішок · 10 <sup>-4</sup> мас. % |           |                   |             |                 |
|-----------|-----------------------------------------|-----------|-------------------|-------------|-----------------|
|           | До рафінування                          |           | Після рафінування |             |                 |
|           | ICP-MS                                  | LMS       | ICP-MS            |             | LMS             |
|           | НЛГС                                    | ХФТІ      | НЛГС              | ІГХМР       | ХФТІ            |
| Mg        | < 1                                     | 0,09      | < 5               | -           | < 0,04          |
| Al        | < 1                                     | 1,5       | < 1               | -           | 0,04            |
| Si        | < 25                                    | 1,0       | < 25              | 0,4         | 0,08            |
| K         | < 10                                    | 0,5       | < 10              | -           | 0,3             |
| Ca        | < 5                                     | 0,6       | < 5               | -           | 0,3             |
| Ti        | < 0,5                                   | < 0,09    | < 0,5             | -           | < 0,09          |
| V         | < 0,01                                  | < 0,07    | < 0,01            | -           | < 0,07          |
| Cr        | < 0,1                                   | < 0,09    | < 0,1             | -           | < 0,09          |
| Mn        | < 0,05                                  | < 0,08    | < 0,05            | -           | < 0,08          |
| Fe        | < 10                                    | < 0,09    | < 10              | 0,14        | < 0,09          |
| Co        | < 0,01                                  | < 0,09    | < 0,01            | 0,002       | < 0,09          |
| Ni        | < 0,1                                   | < 0,2     | < 0,1             | 0,014       | < 0,09          |
| <b>Cu</b> | <b>200</b>                              | <b>6</b>  | <b>0,3</b>        | <b>0,4</b>  | <b>&lt; 0,1</b> |
| Zn        | < 0,3                                   | 3         | < 0,3             | 2           | < 0,2           |
| <b>Ag</b> | <b>80</b>                               | <b>30</b> | <b>0,7</b>        | <b>0,08</b> | <b>&lt; 0,6</b> |
| Cd        | < 0,05                                  | 5         | < 0,05            |             | < 0,8           |
| Sn        | -                                       | < 0,08    | -                 | 0,03        | < 0,08          |
| <b>Sb</b> | <b>230</b>                              | <b>5</b>  | <b>-</b>          | <b>0,01</b> | <b>&lt; 0,6</b> |
| Th (ppb)  | < 2                                     | -         | < 1               | -           | -               |
| U (ppb)   | < 1                                     | -         | < 2               | 0,02        | -               |

Запропонована процедура рафінування свинцю забезпечує не тільки високу ефективність очищення, а й вихід придатного очищеного металу  $> 90\%$ . Рафінований свинець відповідає вимогам, що пред'являються до чистоти вихідної сировини для отримання з неї оксиду і подальшого вирощування скінтіляційних кристалів вольфрамату і молибдату свинцю.

На рис. 4.3 наведені фото отриманих кінцевих дистилятів археологічного свинцю.



Рис. 4.3. Зливки рафінованого археологічного свинцю.

## 4.2. Рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію

### 4.2.1. Вихідні матеріали

Вихідними матеріалами для експериментальних досліджень рафінування були (див. табл. 4.3):

- кадмій технічної чистоти марки ЧДА (ТУ 6-09-3095-78), з вмістом Fe  $< 0,002$  мас. %, Cu  $< 0,01$  мас. %, Pb  $< 0,02$  мас. %, Zn  $< 0,004$  мас. % і масовою долею кадмію не менше 99,96 мас. %;

- ізотопно-збагачений 106 і 116 ізотопами кадмій ( $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ ) з масовою долею відповідних ізотопів кадмію на рівні технічної чистоти, за даними лазерної мас-спектрометрії і ізотопним збагаченням  $^{106}\text{Cd}$  (66,4%),  $^{116}\text{Cd}$  (82,2%), за даними мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (див. табл. 4.4).

Таблиця 4.3

Домішковий склад вихідних зразків природного і ізотопно-збагаченого кадмію.

| Домішка | Вміст домішок · 10 <sup>-4</sup> мас. % |                   |                   |
|---------|-----------------------------------------|-------------------|-------------------|
|         | Cd(ЧДА)                                 | <sup>106</sup> Cd | <sup>116</sup> Cd |
| Ni      | 30                                      | 0,6               | ≤ 0,2             |
| Cu      | 4,7                                     | 5                 | 0,7               |
| Fe      | 0,4                                     | 1,3               | ≤ 5               |
| Mg      | 30                                      | 12                | ≤ 0,05            |
| Mn      | 0,2                                     | 0,1               | ≤ 5               |
| Cr      | 0,2                                     | 9                 | ≤ 0,1             |
| V       | < 0,005                                 | < 0,005           | ≤ 0,08            |
| Co      | 0,3                                     | 0,02              | ≤ 0,1             |
| K       | 8,3                                     | 11                | 5,4               |
| Pb      | 1000                                    | 270               | 80                |
| Th      | < 0,001                                 | < 0,001           | ≤ 0,6             |
| U       | < 0,001                                 | < 0,001           | ≤ 0,6             |

Таблиця 4.4

Ступінь збагачення і ізотопний склад зразків <sup>106</sup>Cd і <sup>116</sup>Cd і для порівняння природного кадмію, %.

| Атомний номер | Збагачений <sup>106</sup> Cd | Збагачений <sup>116</sup> Cd | Природний Cd [110] |
|---------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|
| 106           | 66,4±0,4                     | 0,11±0,04                    | 1,25±0,06          |
| 108           | 6,58±0,05                    | 0,1±0,05                     | 0,89±0,03          |
| 110           | 5,06±0,05                    | 1,8±0,03                     | 12,49±0,18         |
| 111           | 4,83±0,01                    | 2,01±0,02                    | 12,80±0,12         |
| 112           | 8,85±0,02                    | 4,35±0,08                    | 24,13±0,21         |
| 113           | 4,38±0,05                    | 2,14±0,03                    | 12,22±0,12         |
| 114           | 8,77±0,09                    | 7,30±0,07                    | 28,73±0,42         |
| 116           | 1,497                        | 82,2±0,1                     | 7,49±0,18          |

Абсолютний ізотопний склад зразків  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  наведений в табл. 4.4, досліджувався колегами в Національній лабораторії Гран Сассо (НЛГС, Італія).

#### **4.2.2. Опис пристрою і особливостей процесу рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію через гетерний фільтр**

Особливість процесу рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію полягала в застосуванні дистиляції через гетерний фільтр, після попереднього прогріву і фільтрації вихідного металу. Розроблений і вдосконалений на основі аналізу літературних даних і виконаних розрахунків комплексний прийом рафінування дозволяє поетапно очистити від легколетких ( $\alpha_i < 1$ ), важколетких ( $\alpha_i > 1$ ) домішок і додатково від домішок проникнення, при цьому отримати до 95% придатного продукту.

У роботах [1, 111] показано, що додавання активних добавок в розплави металу, що дистилюється, або використання при дистиляції металевих фільтрів може призводити до підвищення ефективності очищення. Наприклад, при дистиляції сплавів хрому з вольфрамом в конденсаті хрому одночасно знижується вміст вуглецю до 0,005 мас. %, алюмінію і кремнію до 0,001 мас. %, в той час як при звичайній дистиляції воно практично не змінюється. Для очищення газів і матеріалів від домішок проникнення в сучасних технологіях широко застосовуються гетери, що не випаровуються, (також відомі як NEG матеріали) на основі Zr, Ti їх сплавів і сполук. Найбільш добре досліджені і широко застосовуються такі сплави як Zr-Fe, Zr-Al, Zr-V, Zr-Ni і Ti-V; потрібні сплави Zr-Mn-Fe, Zr-V-Fe, Ti-V-Mn; багатокомпонентні сплави Zr-Ni-A-M або Zr-Co-A, де A є елементом, вибраним з ітрію, лантану, РЗМ або їх сумішей, і M визначає елемент, вибраний з кобальту, міді, заліза, алюмінію, олова, титану, кремнію або їх сумішей; і, нарешті, можна використовувати суміші із зазначених вище металів і сплавів [112]. В роботі [113] для підвищення ефективності очищення марганцю були випробувані різні фільтри. В якості фільтрів використовувалися стружка з титану і нержавіючої сталі, вольфрамова сітка, порошки молібдену і вольфраму. Найбільш ефективним з цих трьох

фільтрів виявився дрібнодисперсний порошок вольфраму, засипаний шаром товщиною  $\sim 2$  см на поверхню металу, що випаровується.

В даній роботі на основі аналізу та виконаних термодинамічних розрахунків окисно-відновлювальних реакцій Cd з матеріалом гетера зі сплаву Zr(51)-Fe(49) мас. % [8] і через зазначені властивості (високі сорбційні характеристики, простота отримання і порівняно низька вартість) [1], даний сплав обраний в якості гетерного фільтру для досліджень додаткової очистки природного і ізотопно-збагаченого Cd від домішок проникнення (N, C, O). Сплав Zr(51)-Fe(49) мас. % вже при температурі  $300^{\circ}\text{C}$  починає поглинати основні гази (з масами 14 ( $\text{N}_2$ ), 16 ( $\text{CH}_4$ ), 28 ( $\text{CO}$ ) і 32 ( $\text{O}_2$ )), відповідальні за залишковий вміст домішок проникнення в кадмії, а при температурі гетера вище  $650^{\circ}\text{C}$  відбувається регенерація і активація фільтру і в спектрі залишкових газів піки з масами 14, 16, 28 і 32 практично не виявляються.

Рафінування природного Cd виконували в два етапи. На першому етапі проводили попередню фільтрацію за допомогою пластини - "фільтра" (див. рис. 4.1), подібно процедурі описаної вище, і прогрів для видалення оксидних та інших шлаків, а також відгонку легколетких домішок (Na, K, S, P, Cl та ін.) з конденсацією їх на поверхні конденсатора. Після видалення пластини з плівкою з оксидів і шлаків, а також конденсату, що містить легколеткі домішки, здійснювали другий етап - дистиляцію за допомогою пристрою, принципова схема якого наведена на рис. 4.4.

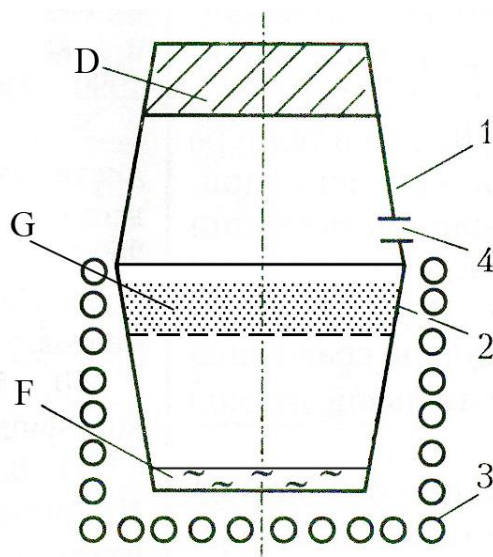


Рис. 4.4. Схема дистиляційного пристрою для очищення від важколетких домішок шляхом перегонки металу через гетерний фільтр:

D - дистилят; F- залишок в тиглі з важколеткими домішками; G - гетерний фільтр; 1 - конденсатор; 2 - тигель; 3 - нагрівач; 4 - отвір.

Дистиляційний пристрій квазізамкнутого типу зібрано з двох однакових деталей, нижня з яких виконує роль тигля 2 з, всередині встановленим по середині, гетерним фільтром G, а верхня 1 - служить збірником конденсованого металу D. Невеликий бічний отвір 4 в стінці тигля призначений для вакуумування і часткового видалення легколетких домішок. Тигель обігрівается нагрівачем 3, а верхня частина (конденсатор) - за рахунок теплового випромінювання від тигля, а також за рахунок теплопереносу паром речовини, що дистилюється. Деталі пристрою, що знаходяться в контакті з металом виготовляли з високочистого щільного графіту (марки МПГ-7).

Пристрій встановлювали на шток у вакуумну камеру (рис. 2.2., Розділ 2) з тиском під час процесу не більше  $10^{-5}$  мм рт. ст. Завантаження металу становило 1-3 кг. Дистиляцію кадмію проводили в наступних температурних умовах: температура випаровування (дистиляції)  $T_{\text{дист}} = T_{\text{пл}} + (50 \dots 60) \text{ K}$ , температура конденсації  $T_{\text{конд}} = T_{\text{пл}} - (30 \dots 40) \text{ K}$ , де  $T_{\text{пл}}$  - температура плавлення. В результаті другого етапу, після одноразової перегонки 90-95%

кадмію через гетерний фільтр, відбувалося видалення важколетких домішок (Fe, Ni, Si, Al, Cu та ін.).

Для ізотопно-збагаченого кадмію, зважаючи на жорсткіші вимоги щодо виходу придатного продукту ( $> 95\%$ ) і мінімізації безповоротних втрат ( $<1\%$ ), була частково змінена схема процесу рафінування. Перший етап відгону легколетких домішок (прогрів і фільтрацію) проводили в атмосфері інертного газу - аргоні.

На другому етапі очищення від важколетких домішок застосовували багаторазову дистиляцію, як із застосуванням фільтрів, так і без. Для вибору більш доступних і дешевих гетерних матеріалів на природному кадмії були виконані дослідження ефективності дистиляційного очищення з різними гетерами. Експериментально показано, що графітовий фільтр по ефективності очищення від металевих домішок не гірше, ніж фільтр з Zr-Fe сплаву.

#### **4.2.3. Результати рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію**

Кількісний аналіз вмісту ряду домішок в зразках вихідних і рафінованих металів визначали методами: мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою - ICP-MS (Національна лабораторія Гран Сассо, Італія), лазерної мас-спектрометрії - LMS (ІНЦ ХФТІ, Харків, Україна), а також в якості допоміжних методик застосовувалися атомно-абсорбційна спектрометрія - AAS (Національна лабораторія Гран Сассо, Італія) і іскрова мас-спектрометрія - SMS (Гіредмет, Москва, Росія).

У табл. 4.5 наведені результати аналізу вмісту домішок проникнення в Cd, а в табл. 4.6. вміст в Cd основних металевих домішок після звичайної дистиляції та дистиляції через гетерний фільтр.



Таблиця 4.5

Вміст домішок проникнення в кадмії, після дистиляції без гетера і з застосуванням гетерного фільтру зі сплаву Zr-Fe.

| Домішка           | Вміст домішок · 10 <sup>-4</sup> мас. % |                   |                     |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------|---------------------|
|                   | До рафінування                          | Після рафінування |                     |
|                   |                                         | без гетера        | з гетерним фільтром |
| C                 | 20                                      | 6                 | < 1                 |
| N                 | 5                                       | 1                 | < 1                 |
| O                 | 45                                      | 10                | < 1                 |
| *Σ <sub>впр</sub> | 70                                      | 17                | < 3                 |

\*Σ<sub>впр</sub> – сумарний вміст домішок проникнення.

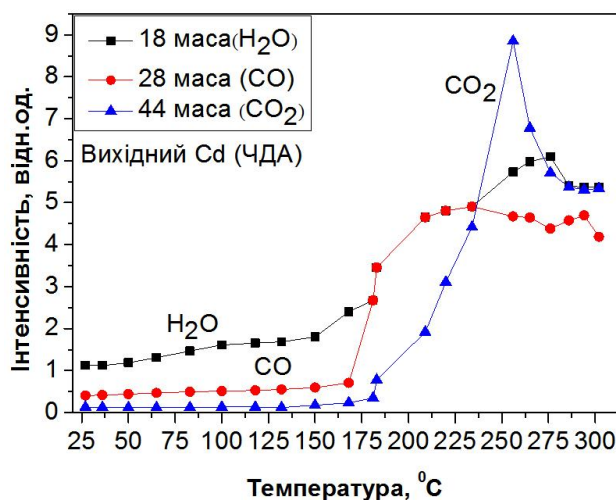
Таблиця 4.6

Вміст деяких металевих домішок в кадмії ЧДА, після дистиляції без гетера і з застосуванням гетерного фільтру зі сплаву Zr-Fe.

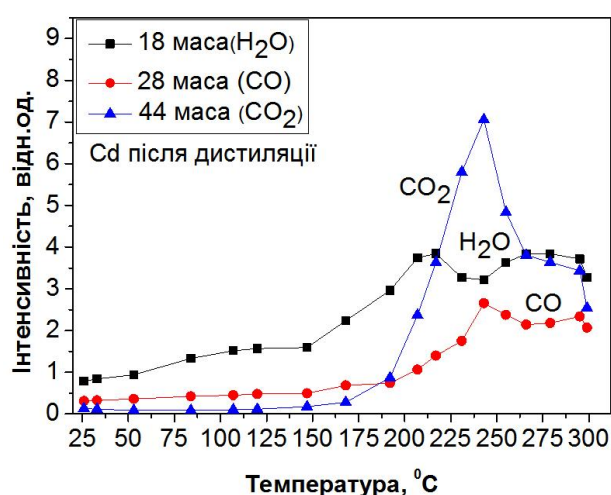
| Домішка | Вміст домішок · 10 <sup>-4</sup> мас. % |                   |                     |
|---------|-----------------------------------------|-------------------|---------------------|
|         | До рафінування                          | Після рафінування |                     |
|         |                                         | без гетера        | з гетерним фільтром |
| Ni      | 30                                      | < 0,2             | < 0,2               |
| Cu      | 4,7                                     | 4                 | < 0,2               |
| Fe      | 0,4                                     | < 0,2             | < 0,2               |
| Mg      | 30                                      | < 0,5             | < 0,5               |
| Mn      | 0,2                                     | 0,12              | < 0,1               |
| Cr      | 0,2                                     | 0,11              | < 0,1               |
| V       | < 0,005                                 | <0,005            | <0,005              |
| Co      | 0,3                                     | < 0,003           | < 0,003             |
| K       | 8,3                                     | < 0,1             | < 0,1               |
| Pb      | 1000                                    | 4                 | 2                   |
| Zn      | 12                                      | 1                 | <0,2                |
| ΣCd     | 99,96                                   | 99,999            | 99,9996             |

Результати аналізів, продемонстровані в таблицях 4.5 та 4.6, показують, що запропонований спосіб рафінування прогріванням з фільтрацією і подальшою дистиляцією через гетерний фільтр зі сплаву Zr-Fe забезпечує більш ефективну очистку кадмію від газових домішок і вуглецю в порівнянні з дистиляцією без фільтра. Їх вміст знижується приблизно на порядок в порівнянні з дистиляцією без фільтра. При цьому відбувається додаткове в 2 ... 5 разів очищення від основних металевих домішок по відношенню до вмісту цих домішок в дистилятах, отриманих без фільтра.

Дані дослідження добре узгоджуються з результатами дослідження десорбції в кадмії різної чистоти, див. рис. 4.5. З графіків на цьому малюнку видно, що основні газові складові, такі як:  $\text{H}_2\text{O}$  (18 маса),  $\text{CO}$  (28 маса) і  $\text{CO}_2$  (44 маса), що виділилися в процесі нагрівання, виділяються в області робочих температур гетера 25 ... 300  $^{\circ}\text{C}$ , а відповідно поглинаються гетером, як видно на рис.4.5.г.



а)



б)

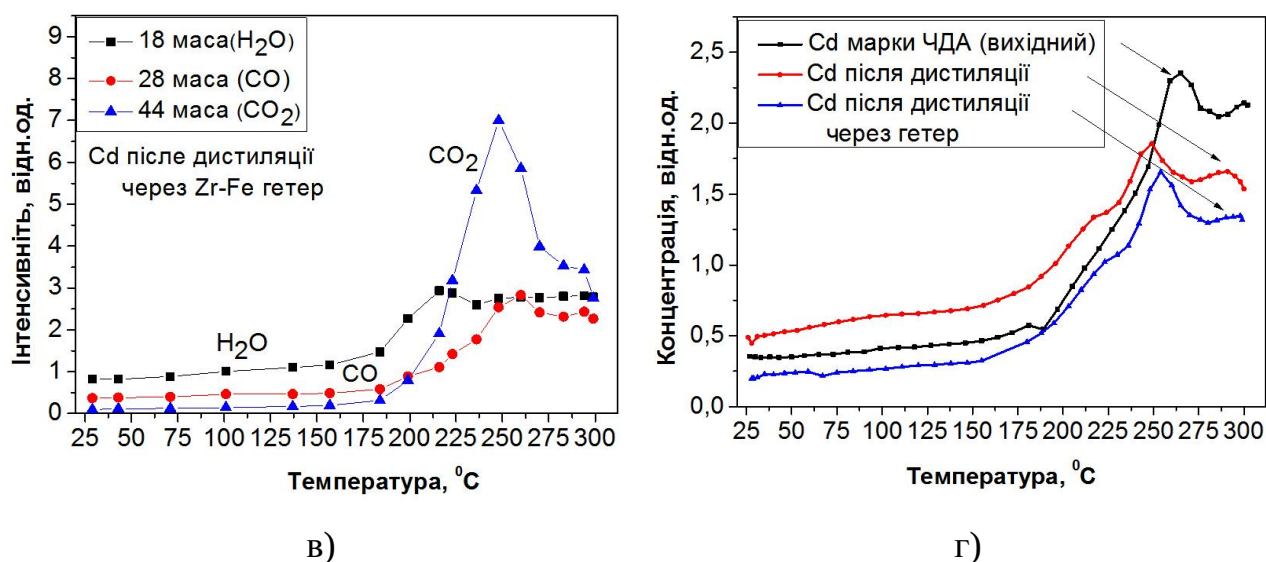


Рис. 4.5. Розшифровка спектра газових складових, що виділилися при нагріванні у вакуумі зразків кадмію різної чистоти:

а) вихідного (ЧДА); б) дистильованого; в) дистильованого через гетер;  
г) сумарна концентрація газу в різних зразках кадмію.

Таблиця 4.7

Вміст домішок в збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  до і після очищення.

| Домішка | Вміст домішок $\cdot 10^{-4}$ мас. % |                             |                   |                             |                                                    |
|---------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|
|         | $^{106}\text{Cd}$                    |                             | $^{116}\text{Cd}$ |                             |                                                    |
|         | До рафінув.                          | Після 4-х кратн. дистиляції | До рафінув.       | Після 4-х кратн. дистиляції | Після 2-х кратн. дистиляції через графітовий гетер |
| Ni      | 0,6*                                 | 0,6*                        | $\leq 0,2^{**}$   | $\leq 0,2^{**}$             | $\leq 0,2^{**}$                                    |
| Cu      | 5*                                   | 0,7*                        | 0,7**             | $\leq 0,1^{**}$             | $\leq 0,1^{**}$                                    |
| Fe      | 1,3*                                 | 0,4*                        | $\leq 5^{**}$     | $\leq 5^{**}$               | $\leq 5^{**}$                                      |
| Mg      | 12*                                  | $\leq 0,5^*$                | $\leq 0,05^{**}$  | $\leq 0,05^{**}$            | $\leq 0,05^{**}$                                   |
| Mn      | 0,1*                                 | 0,1*                        | $\leq 5^{**}$     | $\leq 5^{**}$               | $\leq 5^{**}$                                      |
| Cr      | 9*                                   | $\leq 0,5^*$                | $\leq 0,1^{**}$   | $\leq 0,1^{**}$             | $\leq 0,1^{**}$                                    |
| V       | $< 0,005^*$                          | $\leq 0,001^*$              | $\leq 0,08^{**}$  | $\leq 0,08^{**}$            | $\leq 0,08^{**}$                                   |

|    |             |               |                 |                  |                  |
|----|-------------|---------------|-----------------|------------------|------------------|
| Co | 0,02*       | $\leq 0,01^*$ | $\leq 0,1^{**}$ | $\leq 0,1^{**}$  | $\leq 0,1^{**}$  |
| K  | 11*         | $\leq 10^*$   | 5,4**           | $\leq 0,04^{**}$ | $\leq 0,04^{**}$ |
| Pb | 270*        | 8*            | 80**            | $\leq 0,7^{**}$  | $\leq 0,7^{**}$  |
| Th | $< 0,001^*$ | $< 0,001^*$   | $\leq 0,6^{**}$ | $\leq 0,6^{**}$  | $\leq 0,6^{**}$  |
| U  | $< 0,001^*$ | $< 0,001^*$   | $\leq 0,6^{**}$ | $\leq 0,6^{**}$  | $\leq 0,6^{**}$  |

\*ICP-MS, \*\*LMS

У табл. 4.7 представлений детальний домішковий склад ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  до і після очищення. Елементний аналіз на вміст 98 домішок показав, що сумарна чистота кадмію, збагаченого ізотопами  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  після рафінування становить  $> 99,999$  мас. %. При цьому вихід придатного продукту становить  $> 95\%$ , а безповоротні втрати не перевищували 1% [3, 4].

Отриманий рафінований природний і ізотопно-збагачений кадмій по регламентованим домішкам, наведеним в таблиці, відповідає вимогам, що пред'являються до очищеної сировини для вирощування сцинтиляційних кристалів вольфрамату і молибдату кадмію [3].

На рис. 4.6 наведені фото отриманих кінцевих дистилятів природного і ізотопно-збагаченого кадмію.

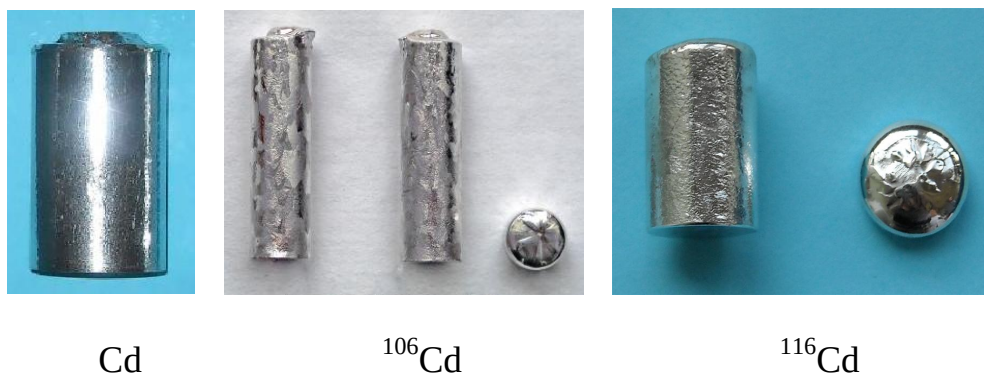


Рис. 4.6. Зливки рафінованого природного і ізотопно-збагаченого кадмію.

### 4.3. Гранулювання кадмію і свинцю

Отримувані високочисті дистиляти та їх зливки за своїми розмірами і масою є не завжди зручними при використанні їх без додаткового механічного подрібнення в процесі підготовки вихідного завантаження для синтезу компонентів і подальшого отримання напівпровідникових і сцинтиляційних монокристалів. Однак попереднє механічне подрібнення великорозмірних високочистих дистилятів металів не завжди дозволяє зберегти вихідну чистоту рафінованих матеріалів. Зручними у використанні є "сипучі" гранульовані вихідні метали, з якими легко оперувати без небезпеки внесення забруднення.

Для отримання гранульованих високочистих Cd і Pb було розроблено та запатентовано спеціальний пристрій, схема якого показана на рис. 4.7 [10, 15].

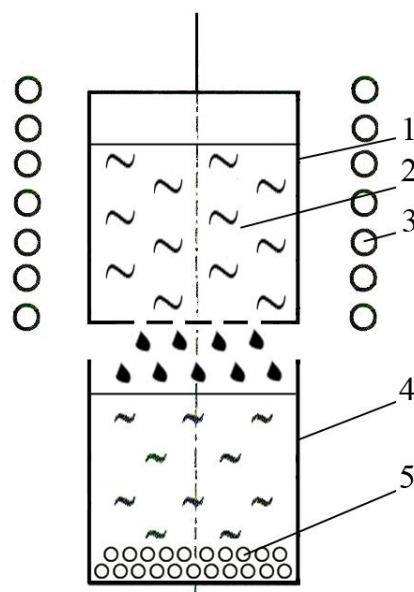


Рис. 4.7. Схема пристрою для гранулювання кадмію, свинцю та ін. легкоплавких металів:

- 1 - контейнер з отворами; 2 - розплавлений метал; 3 - нагрівач;
- 4 - контейнер з рідиною, що охолоджує; 5 - гранульований метал.

Розроблений пристрій має вигляд контейнера з отворами та виконано з високочистого щільного графіту марки МПГ7. Перед використанням, для видалення поверхневих забруднень, контейнер прогрівався у вакуумі при температурі  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  протягом однієї години. Внутрішні розміри контейнера (діаметр  $\varnothing = 40$  мм і висота  $h = 150$  мм для розміщення двох злитків висотою по 60 мм) обрані з урахуванням розмірів, одержуваних циліндричних зливків дистилятів. Цей пристрій дозволяє отримувати в результаті одного процесу гранулювання 860 г Cd і 1120 г Pb. Для формування гранул каплеподібної форми, важливим параметром є відношення довжини отворів на дні контейнера до діаметру отворів. Дослідним шляхом встановлено, що прийнятним є відношення 3 ... 4. Контейнером для охолодження служила ємність з високочистого кварцу. Охолоджувальною рідиною була бідистильована вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Процес гранулювання можна умовно розділити на два етапи. На першому, проводилось розплавлення злитків і поступове прокапування рідкого металу в контейнер з рідиною, що охолоджує. На другому, після зливу води, гранули металу сушили на поглинаючих вологу знезолений фільтрах і упаковували. Зразки гранул кадмію і свинцю після гранулювання показані на рис. 4.8.



Рис. 4.8. Зразки гранул кадмію і свинцю після гранулювання.

#### 4.3.1. Результати гранулювання кадмію і свинцю

У табл. 4.8 наведено аналіз вмісту основних металевих домішок в дистилятах Cd і Pb до і після гранулювання [10].

Таблиця 4.8

Вміст основних металевих домішок в дистилатах Cd і Pb до і після гранулювання.

| Вміст домішок · 10 <sup>-4</sup> мас. % |          |         |         |           |           |
|-----------------------------------------|----------|---------|---------|-----------|-----------|
| Домішка                                 | Cd       |         | Домішка | Pb        |           |
|                                         | Дистилат | Гранули |         | Дистилат  | Гранули   |
| Fe                                      | < 0,2    | 1       | Mg      | < 0,04    | < 0,04    |
| Cu                                      | < 0,2    | 1       | Al      | 0,04      | 0,07      |
| Ni                                      | < 0,2    | 1       | Si      | 0,08      | 0,06      |
| Pb                                      | 2        | 2       | K       | 0,3       | 0,5       |
| As                                      | < 0,5    | <0,5    | Ca      | 0,3       | 0,4       |
| Sb                                      | 1        | 1       | Fe      | 0,02      | 0,04      |
| Sn                                      | < 0,1    | < 0,1   | Cu      | 0,04      | 0,08      |
| Al                                      | -        | -       | Ag      | < 0,6     | < 0,6     |
| Zn                                      | < 0.2    | 1       | Sb      | < 0,6     | < 0,6     |
| ΣCd                                     | 99,9996  | 99,9993 | ΣPb     | > 99,9996 | > 99,9995 |

Аналіз лазерною мас-спектрометрією показав, що при гранулюванні високочистих Cd і Pb чистота залишається на рівні понад 5N. Таким чином, розроблений процес дозволяє отримувати гранульований кадмій чистотою 99,9993 мас. % і свинець не менше 99,9995 мас. %.

Після зберігання на повітрі гранули кадмію і свинцю окислюються. На рис. 4.9 наведені фотографії гранул свинцю і кадмію безпосередньо після гранулювання і витримки їх на повітрі. Свинець окислюється протягом декількох годин, а кадмій - протягом декількох діб.

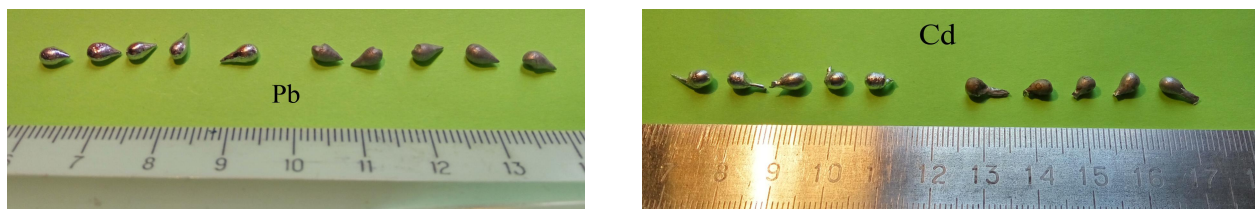


Рис. 4.9. Зразки гранул свинцю і кадмію безпосередньо після гранулювання і витримки їх на повітрі.

Для запобігання окислення гранул металів Cd і Pb в ННЦ ХФТІ проведені дослідження процесів пасивації їх поверхні хімічним методом [10].

Розроблено нові суміші хімічних реактивів і безводних органічних розчинів, що забезпечують одночасне полірування і пасивацію високочистих гранульованих кадмію і свинцю. Дані операції забезпечують утворення тонких, еластичних захисних шарів оксидів, стійких до атмосферної корозії протягом тривалого часу.

Використання безводних органічних розчинів в схемах хімічної обробки досліджуваних металів дозволяє виключити гідроліз захисних плівок. Застосування чистих по катіонному та аніонному складу органічних розчинників, в якості промивної рідини, запобігає хемосорбцію іонів, присутніх в традиційно застосовуваній дистильованій воді. Це забезпечує вихідну чистоту гранульованих металів.

Розроблений в ННЦ ХФТІ метод хімічної пасивації високочистих гранульованих кадмію і свинцю у вигляді тонких стабільних оксидів дозволяє зберігати метали в звичайних атмосферних умовах на протязі більше 60-ти діб для Cd і до 30-ти діб для Pb без зміни стану поверхні.

Для самопасивації поверхні гранул свинцю в якості охолоджуючої рідини замість дистильованої води ( $H_2O$ ) запропонований і випробуваний розчин гліцерин-диметилформаміду, а для кадмію - чистий диметилформамід ( $C_3H_7OH$ ). Використання безводних органічних розчинів в процесі отримання гранул Pb і Cd дозволяє виключити спеціальну хімічну пасивацію їх поверхні.



#### 4.4. Висновки до розділу 4

Таким чином, в ННЦ ХФТІ з урахуванням розрахункових і експериментальних результатів розроблено та удосконалено комплексні методи глибокого очищення природного і ізотопно-збагаченого кадмію [3, 4, 18, 20, 31] і археологічного свинцю [5, 9, 14, 18, 31] від легколетких і важколетких домішок. Для природного і ізотопно-збагаченого кадмію використовували такі прийоми, як прогрів з фільтрацією і дистиляцію через гетерний фільтр, а для свинцю - прогрів з фільтрацією і дистиляцію з конденсацією пара металу в рідку фазу при температурі конденсації близької до температури випаровування. Отримано дистиляти природного кадмію чистотою  $> 99,9996$  мас. %, ізотопно-збагаченого кадмію чистотою  $> 99,999$  мас. % і археологічного свинцю чистотою  $> 99,9996$  мас. %. Запропоновані методики рафінування природного і ізотопно-збагаченого кадмію і археологічного свинцю забезпечують високу ефективність очищення, вихід придатного очищеного металу  $> 90\%$  і безповоротні втрати до  $1\%$  [3, 5, 14].

Отримана дослідна партія високочистого археологічного свинцю з наступним вмістом небезпечних елементів:  $U < 0,2$  ppb;  $Th < 1$  ppb;  $Ni, Cu, Fe, Si, Ti, Mg, Al, Mn, Cr, V, Co < 0,1$  ppm;  $K, Ca, Zn, Cd, Ag, Sb < 1$  ppm. З очищеного свинцю отриманий  $PbO$  з залишковою радіоактивною забрудненістю на рівні  $< 10^{-5}$  Бк/кг і в Інституті сцинтиляційних матеріалів (м. Харків) методом Чохральського вирощений кристал вольфрамату свинцю з високими сцинтиляційними і оптичними характеристиками [114]. В даний час кристал  $^{арх}PbWO_4$  успішно використовується в якості світловода в низькофоновому експерименті для пошуку подвійного бета-розпаду  $^{106}Cd$  за допомогою сцинтилятора  $^{106}CdWO_4$  в підземній Національній лабораторії Гран Сассо Національного інституту ядерної фізики (Італія) [115].

Вперше отримано високочистий ізотопно-збагачений кадмій ( $^{106}Cd, ^{116}Cd$ ) чистотою  $> 99,999$  мас. % з низьким вмістом домішок проникнення. Зважаючи на близькість фізико-хімічних властивостей природного  $Cd$  з  $Zn$  і  $Te$ , для яких

розроблена процедура рафінування абсолютно ідентична, запропонований процес рафінування  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  може бути також успішно застосований і для очищення ізотопно-збагачених цинку і телуру, наприклад,  $^{70}\text{Zn}$ ,  $^{128}\text{Te}$ ,  $^{130}\text{Te}$ , ядра яких також піддаються подвійному  $\beta$ -розпаду.

З отриманих при виконанні дисертаційної роботи високочистих ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  (66,4%) і  $^{116}\text{Cd}$  (82,2%), розроблені сцинтиляційні кристали вольфраматів кадмію  $^{106}\text{CdWO}_4$  і  $^{116}\text{CdWO}_4$ , для експериментів з пошуку подвійного бета розпаду в  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ . Сполуки вольфрамату кадмію були синтезовані в JSC NeoChem (м. Москва, Росія), а в Інституті неорганічної хімії ім. Миколаєва (Новосибірськ, Росія) низько градієнтним методом Чохральського вирощені зливки сцинтиляційних кристалів. Кристали фактично безбарвні і не мають типових для кристалів  $\text{CdWO}_4$  дефектів. Попередньо виміряні хороші оптичні та сцинтиляційні властивості можуть бути пояснені поліпшеною якістю матеріалу як результат високого рівня очищення, як на стадії дистиляції кадмію, так і на стадії синтезу сполуки  $\text{CdWO}_4$ , а також перевагами використовуваного для росту кристалів низько градієнтного методу Чохральського [58]. Ці результати вказують на хорошу перспективу використання кристалів  $^{106}\text{CdWO}_4$  і  $^{116}\text{CdWO}_4$  як сцинтиляційних детекторів для пошуку подвійного бета розпаду в  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  в низькофоновій установці DAMA (Dark Matter) в підземній Національній лабораторії Гран Сассо.

Розроблено пристрій і досліджено процес отримання гранул високочистих кадмію і свинцю [15]. Отримано гранульований кадмій чистотою  $> 99,9993$  мас. % і свинець чистотою  $> 99,9995$  мас. %.

Для підвищення стійкості до атмосферної корозії високочистих гранул  $\text{Cd}$  і  $\text{Pb}$  в якості охолоджуючої рідини в процесі їх гранулювання запропоновано використання розчину на основі диметилформаміду для свинцю і чистого диметилформаміду для кадмію.

## **РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОЧИСТИХ ПРИРОДНОГО ТА ІЗОТОПНО-ЗБАГАЧЕНОГО КАДМІЮ І КРИСТАЛІВ ( $\text{Cd}$ , $^{106}\text{Cd}$ , $^{116}\text{Cd}$ , $^{apx}\text{Pb}$ ) $\text{WO}_4$ ДЛЯ НИЗЬКОФОНОВИХ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ДЕТЕКТОРІВ**

### **5.1. Дослідження пластичної деформації природного кадмію з використанням методу акустичної емісії**

Кадмій широко застосовується в різних галузях промисловості: в якості захисних покриттів, у виробництві акумуляторів, в ювелірній справі і стоматології, як компонент кристалів і сплавів для виготовлення підшипників потужних суднових, авіаційних і автомобільних двигунів, напівпровідникових і сцинтиляційних детекторів. Завдяки високому перерізу захоплення теплових нейтронів, чистий кадмій використовується для виготовлення регулюючих і аварійних стрижнів ядерних реакторів на повільних нейтронах. Сплави кадмію мають достатню пластичність і добре піддаються механічній обробці.

Незважаючи на досить широке використання кадмію в різних областях техніки, практично відсутні дані про властивості високочистого кадмію, зокрема, про механізми його пластичної деформації і рекристалізації, які повинні мати ряд особливостей через низькі температури плавлення ( $320,9^\circ\text{C}$ ) і рекристалізації ( $T_{\text{комн.}}$  і нижче) матеріалу.

Останнім часом при дослідженні кінетичних закономірностей процесів пластичної деформації і руйнування конструкційних матеріалів широко використовують структурно чутливий метод акустичної емісії (АЕ).

У нашому випадку досліджувалися кадмій технічної марки ЧДА (99,96 мас.%) і кадмій високої чистоти ( $> 99,9996$  мас.%), отриманий комплексним методом рафінування, викладеним в даній роботі. Склад досліджених зразків кадмію наведено раніше в табл. 4.6. Зразки були підготовлені за методикою, наведеною в розділі 2 (п. 2.5), згідно з якою з литих злитків технічного і

дистильованого кадмію, отримували зразки діаметром 5 мм і довжиною 6 мм (див. рис. 5.1). Перед дослідженнями зразки піддавалися хімічному травленню.

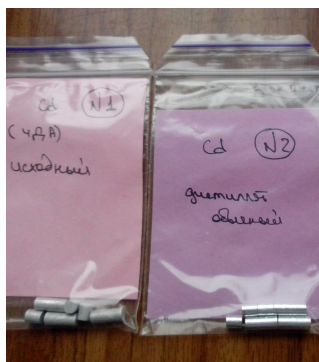


Рис. 5.1. Зразки кадмію для дослідження пластичної деформації.

Деформування стиском зразків кадмію проводили на універсальній випробувальній машині 1958 У10 при кімнатній температурі, згідно вище описаної методики (Розділ 2, п. 2.3).

На рис. 5.2 наведені криві стискання зразків кадмію різної чистоти при кімнатній температурі зі швидкістю деформації  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  в координатах «напруження-деформація». Також, оскільки в процесі випробування на стиск істотно змінювався перетин зразків, зроблений розрахунок справжніх напружень, які діють на зразки і побудовані криві деформації в координатах «справжнє напруження-деформація» (див. рис. 5.2), що враховують зростання площі поперечного перерізу стискаючих зразків кадмію в процесі деформації.

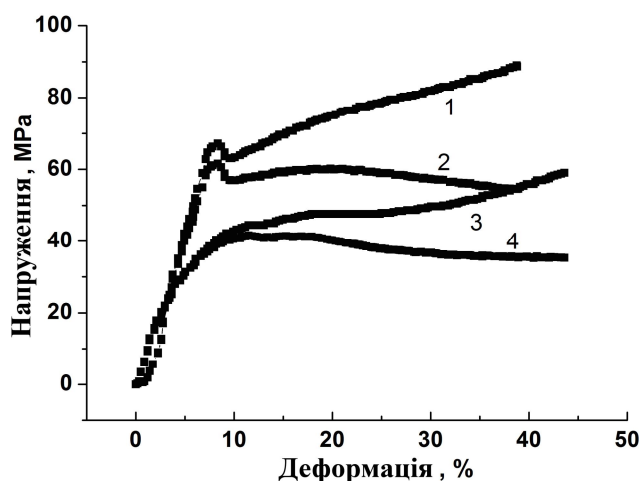


Рис. 5.2. Криві деформації в координатах «напруження-деформація» зразків

кадмію технічної чистоти (крива 1), дистильованого (крива 3) і в координатах «справжнє напруження-деформація» (криві 2 і 4 відповідно).

З наведеного рисунка видно деякі особливості і відмінності:

1) межа плинності ( $\sigma_{\text{т}}^{\text{дист}} = 27,4$  МПа,  $\sigma_{\text{т}}^{\text{техн}} = 66,0$  МПа) і напруження для досягнення порівнянної деформації у дистильованого матеріалу істотно нижче, ніж у технічного (наприклад, для деформації  $\sim 30\%$   $\sigma^{\text{дист}} = 54,3$  МПа, а  $\sigma^{\text{техн}} = 85,4$  МПа), тобто протягом процесу стиснення деформування технічного кадмію відбувається при більш високих напруженнях. Це викликано великою кількістю домішок в технічному кадмії, які впливають на твердість ( $H_m = 23$  кг/мм<sup>2</sup> для технічного і  $H_m = 20$  кг/мм<sup>2</sup> для дистильованого) й ускладнюють пластичну плинність матеріалу, і меншим розміром зерна у вихідних зразків у порівнянні з дистильованим кадмієм (22 мкм і 44 мкм відповідно), див. рис. 5.3;

2) на кривій деформації технічного кадмію в області початку пластичної деформації чітко проявляється зуб плинності;

3) на розрахункових кривих 2 і 4 добре видно, що в процесі навантаження матеріалу після досягнення певної деформації (12% для технічного і 7% для дистильованого кадмію) спостерігається падіння істинного напруження плинності, тобто матеріал починає знеміцнюватись. У зв'язку з малими швидкостями деформації цей ефект не можна пов'язувати з нагріванням зразків. Більш детально цей унікальний ефект деформаційного знеміцнення був вивчений в роботі [11].

На рис. 5.3 наведені структури зразків кадмію різної чистоти в початковому стані і після деформації стисненням при кімнатній температурі.

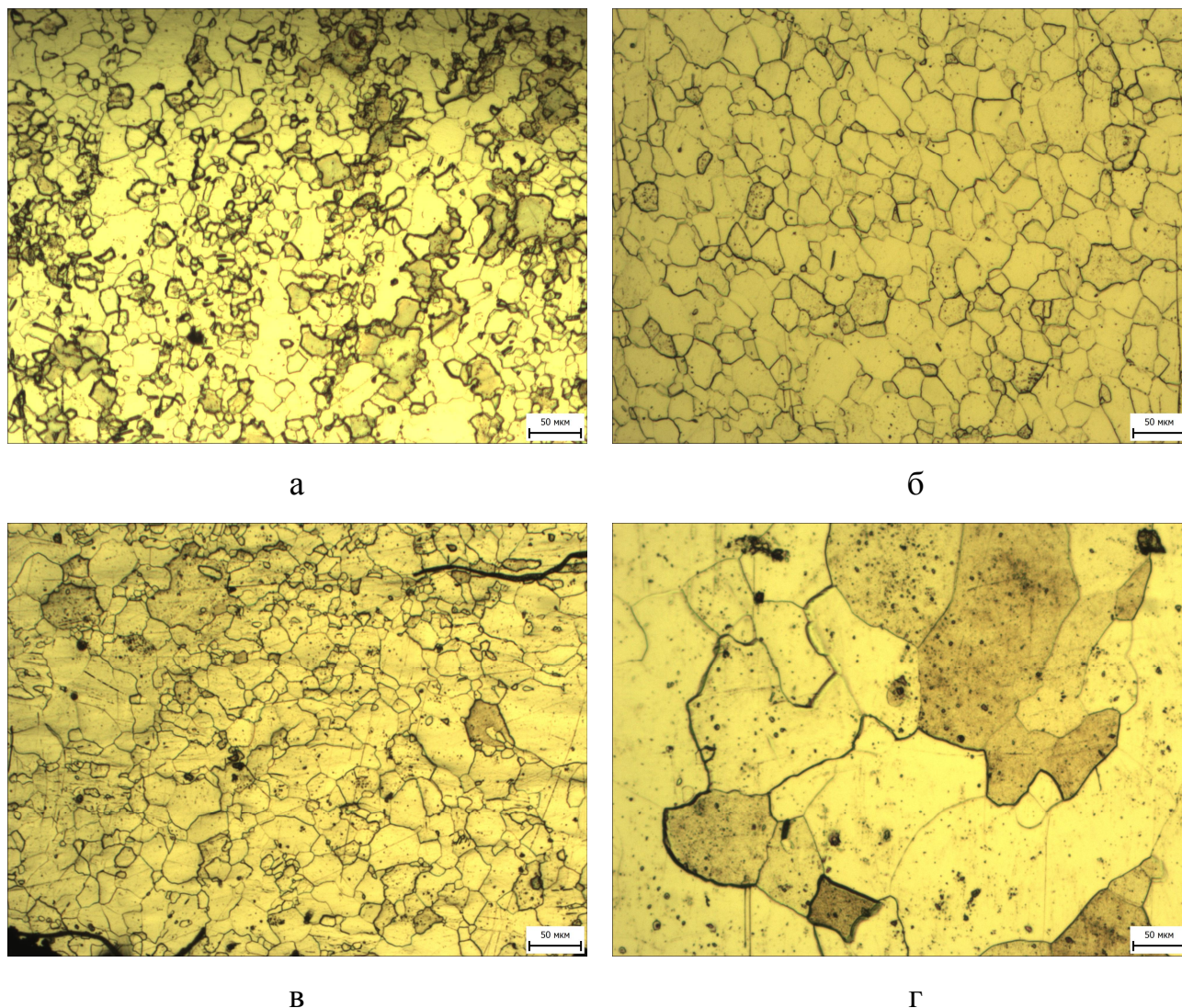


Рис. 5.3. Структура деформованого технічного (а, б) і дистильованого кадмію (в, г) в початковому стані (а, в) і після деформації при 20 °С (б, в) зі швидкістю деформації  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Аналіз мікроструктур зразків технічного і дистильованого кадмію в початковому стані і після деформування показав, що процес деформування супроводжується їх знеміцненням (рис. 5.2) і збільшенням розміру зерен (рис. 5.3), а не подрібненням, як зазвичай. Динаміка зростання і кінцевий розмір зерен залежить від чистоти матеріалу і більш яскраво проявляється на рафінованому дистиляцією зразку. Тому проведені додаткові дослідження особливостей пластичної деформації високочистого кадмію в залежності від швидкості деформування при кімнатній температурі [13].



На рис. 5.4 наведені криві стиснення в координатах «напруження-деформація» і «справжнє напруження-деформація» зразків високочистого кадмію при різних швидкостях деформування.

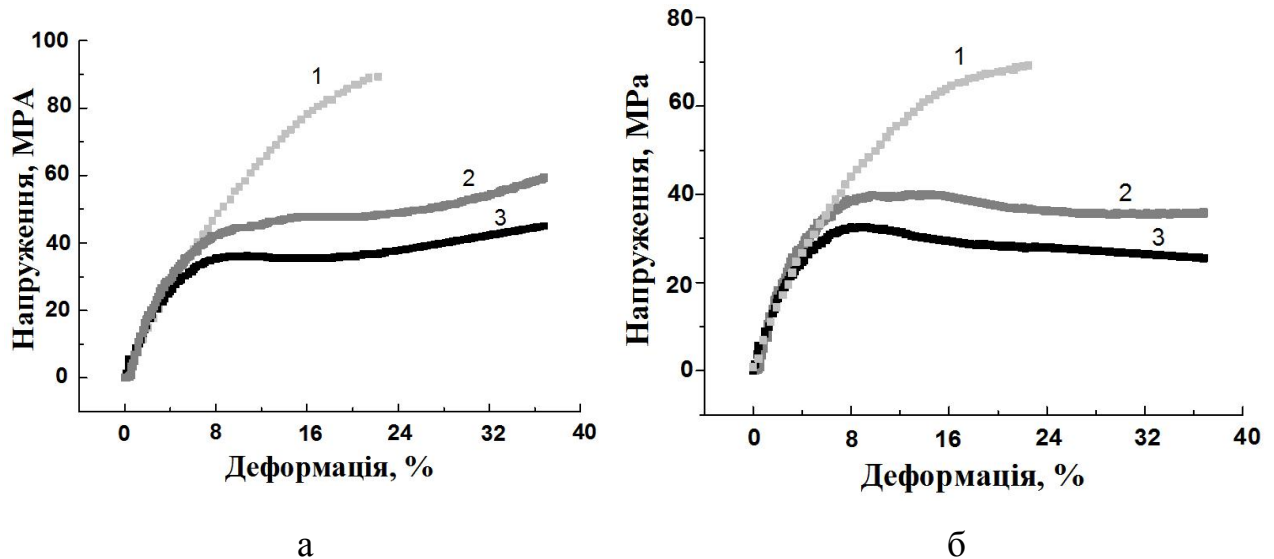
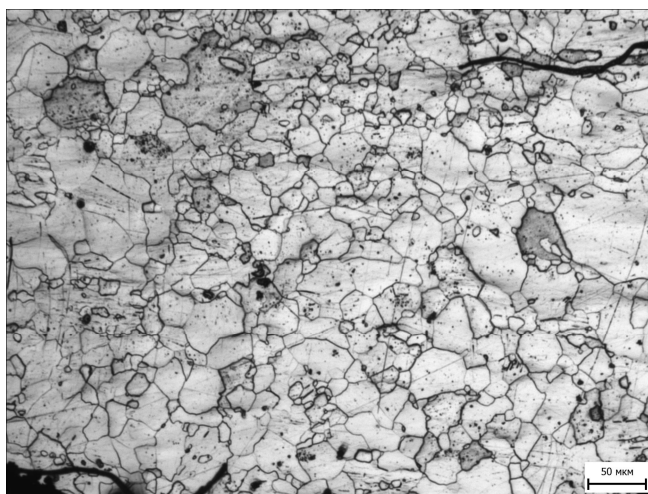


Рис. 5.4. Криві стиснення зразків високочистого кадмію при швидкостях деформації  $4,2 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,6 \cdot 10^{-4}$  і  $6,9 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  (криві 1, 2 і 3 відповідно) (а) і криві «справжнє напруження-деформація» (криві 1, 2 і 3 відповідно) (б) .

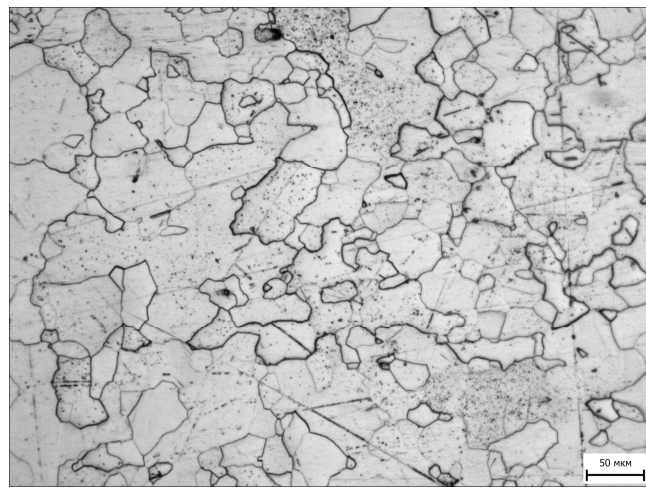
В результаті проведення додаткових досліджень відзначено, що зі збільшенням швидкості стиснення, деформування зразків високочистого кадмію відбувається при більш високих напруженнях. Хід кривих деформації свідчить про сильну залежність коефіцієнта зміцнення кадмію від швидкості деформації. Якщо при деформації зі швидкістю  $4,2 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$  спостерігається безперервне зростання напруження плинності зі збільшенням величини деформації, то при малих швидкостях має місце не зміцнення, а знеміцнення матеріалу; так, при швидкості деформації  $5,6 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$  після досягнення 7% деформації спостерігається падіння істинного напруження плинності, тобто матеріал починає знеміцнюватися (спостерігається зниження коефіцієнту зміцнення), а після деформації приблизно 30% величина істинного напруження плинності перестає зменшуватися (коефіцієнт зміцнення становиться постійним, тобто настає стадія сталого плину). При деформації матеріалу зі

швидкістю  $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  до деформації вище 35% на кривих деформації не спостерігається стадія сталого плину: коефіцієнт деформаційного зміцнення продовжує зменшуватися.

При порівнянні структури зразків високочистого кадмію в початковому стані і після деформації стисненням з різною швидкістю при кімнатній температурі, наведених на рис. 5.5, спостерігається неоднорідна зеренна структура в початковому зразку (рис. 5.5, а), розмір зерна коливається від 10 до 50 мкм. Середній розмір зерна становить 20 мкм. Після деформації зі швидкістю:  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  (рис. 5.5, б) зеренна структура також неоднорідна, середній розмір зерна близько 35 мкм. Зі зменшенням швидкості деформації до  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  (рис. 5.5, в) структура зразка стає більш однорідною в порівнянні з (а) і (б), середній розмір зерна становить 75 мкм. Зразок після деформації зі швидкістю  $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  (рис. 5.5, г) має виражену зеренну структуру з середнім розміром зерна 100 мкм. Таким чином, з аналізу мікроструктур зразків високочистого кадмію в початковому стані і після деформації з різною швидкістю яскраво видно, що зі зменшенням швидкості деформації відбувається не подрібнення (як завжди), а зростання зерен до 75 і 100 мкм при деформації зразка кадмію зі швидкостями нижче  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  (рис. 5.5, в і г). Різномзернистість, яка спостерігається на рис. 5.5, є наслідком анізотропії росту зерен і нерівномірності протікання процесу динамічної рекристалізації.

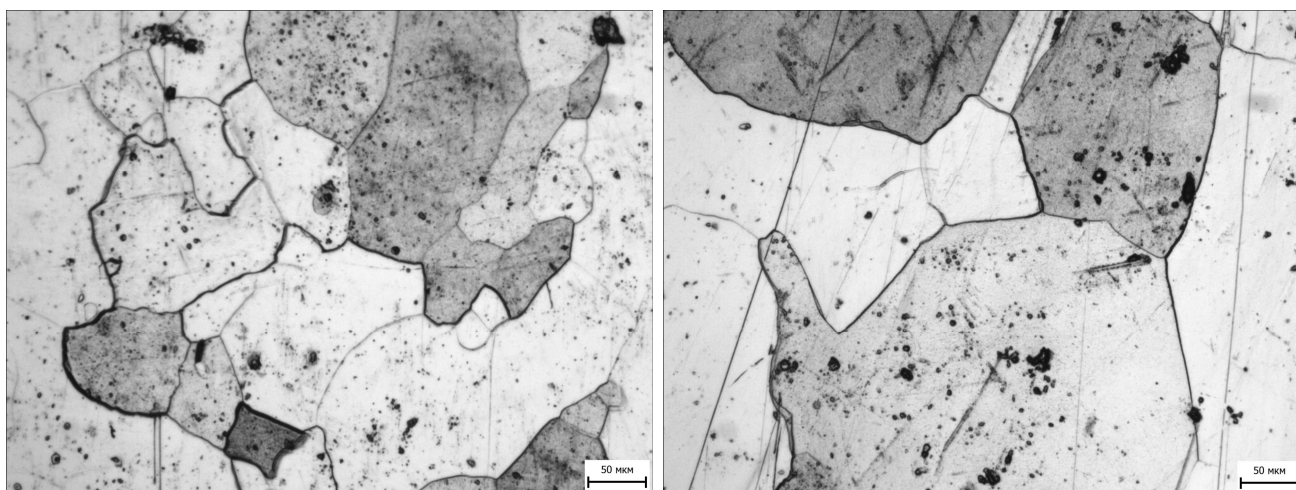


а



б





В

Г

Рис. 5.5. Структура деформованого високочистого кадмію в початковому стані (а) і після деформації на 35% зі швидкістю:  
 $4,2 \cdot 10^{-3}$  (б);  $5,6 \cdot 10^{-4}$  (в);  $6,9 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> (г).

Отримані результати додаткових досліджень свідчать про те, що зі зміною швидкості деформації кадмію при кімнатній температурі змінюються механізми процесів, що протікають в матеріалі:

- при швидкості деформації  $4,2 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup> має місце звичайне деформаційне зміцнення;
- при швидкості  $5,6 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> спостерігається деформаційне знеміцнення з подальшим встановленням стадії сталого плину (динамічне відновлення і динамічна рекристалізація);
- при швидкості деформації  $6,9 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> ми спостерігаємо унікальне явище деформаційного знеміцнення, пов'язаного з незвичайним явищем динамічного зростання зерен безпосередньо в процесі деформації.

Для більш глибокого розуміння процесів, які протікають в зразках кадмію при його деформації, синхронно з механічними характеристиками реєстрували параметри акустичної емісії.

На рис. 5.6 наведені суміщені залежності активності АЕ (криві 2) з кривою деформації (криві 1) для технічного (а) і дистильованого (б) кадмію від зменшення висоти зразка при стисненні. З рис. 5.6 видно, що акустична емісія

починає реєструватися вже на стадії пружної деформації. Цей факт неодноразово спостерігався при випробуваннях різних конструкційних матеріалів (Be, Zr, Ti та ін.) і він пов'язаний з реєстрацією процесів мікропластичної деформації матеріалів [116-119].

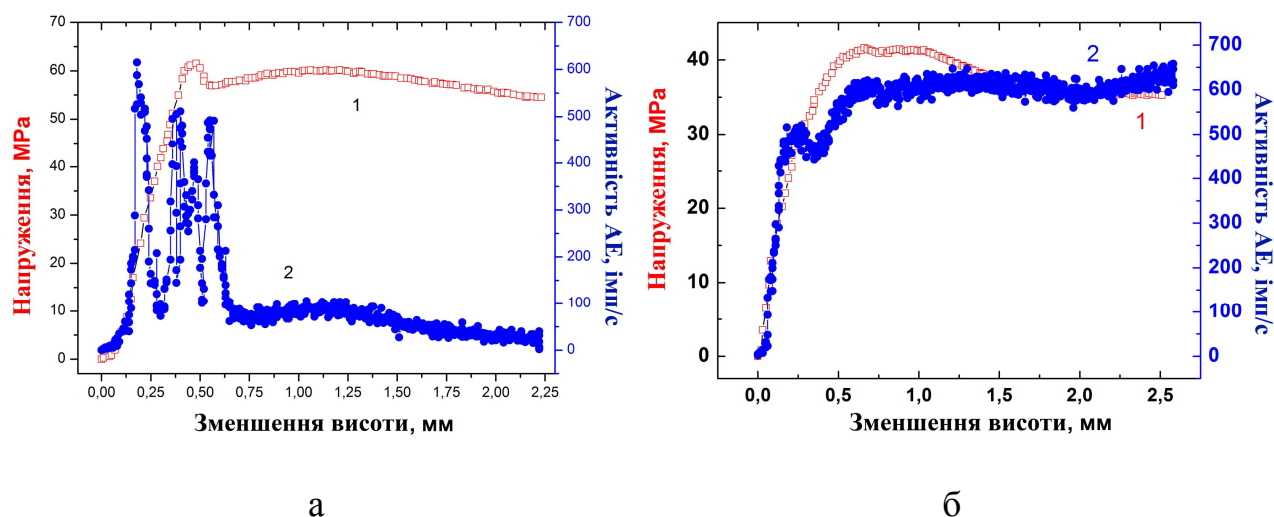


Рис. 5.6. Залежність напруження (крива 1) і активності акустичної емісії (крива 2) у зразків технічного (а) і дистильованого (б) кадмію від зменшення висоти зразка при деформації.

На кривих залежності активності АЕ від деформації для зразків технічного і дистильованого кадмію спостерігаються істотні відмінності. У технічного кадмію в області межі плинності спостерігається коливання активності АЕ від максимальних значень 500 до мінімальних - 50 імп/с. Це ймовірно пов'язано з особливостями відриву дислокацій від домішок і повторним закріпленням дислокацій домішками, або ж з процесами сбросоутворення, які вивчав Орован в своїй роботі, де показав, що циліндричні зразки кадмію при стисненні зазнають локальні злами у вигляді сбросів [120]. Смуги сбросу утворюються поступово під час стиснення шляхом зростаючого повороту решітки, який може бути від одиниці до декількох десятків градусів. Істотне збільшення активності АЕ обох сортів кадмію в області межі плинності є характерним відгуком параметрів АЕ на початок пластичної плинності матеріалу [121, 122].

Зі збільшенням деформації активність АЕ у зразків технічного кадмію зменшується і продовжує залишатися низькою протягом всього процесу деформації. Такий вид залежності активності АЕ характерний для багатьох конструкційних матеріалів деформованих розтягненням і пояснюється істотним вичерпанням числа рухомих дислокацій після проходження межі плинності, де спостерігається максимум кривої активності АЕ [123, 124]. А у дистильованого кадмію активність після проходження межі плинності не зменшується, а продовжує залишатися на досить високому рівні (600 імп/сек). Можливо, це пов'язано з тим, що число джерел сигналів не зменшується за рахунок особливості протікання процесів, пов'язаних з безперервним виникненням при деформації нових рухомих дислокацій, які підтримують високу активність акустичного випромінювання.

Інше пояснення прояви такої залежності активності при деформації дає в своїй роботі Кайбишев при аналізі зростання зерен при динамічній рекристалізації магнієвих сплавів [125]. Він встановив, що під час пластичного плиння відбувається плавне збільшення розміру рекристалізованих зерен. Причиною незвичайної залежності розміру рекристалізованих зерен від ступеня деформації є утворення двох різних структурних складових рекристалізованих зерен. Їх поява пов'язана з різними механізмами деформації. На ранніх стадіях пластичного плиння діє двійникування. В результаті активізується «двійниковий» механізм динамічної рекристалізації, який призводить до утворення ланцюжків нових зерен на місці старих двійників. Створювані рекристалізовані зерна першої структурної компоненти близькі за своїм розміром до товщини двійників. Слід зазначити, що "двійникові" зерна утворюються тільки на ранній стадії пластичної плинності. Формування другої компоненти рекристалізаційного об'єму відбувається завдяки дії "субзеренного" механізму динамічної рекристалізації, який пов'язаний з сковзанням, накопиченням і перерозподілом, в об'ємі вихідних зерен, дислокацій.

Ще більш сильні відмінності проявилися при аналізі амплітудного розподілу сигналів АЕ і залежності вкладу сигналів різної амплітуди в спектр

АЕ. Гістограми амплітудного розподілу зразків технічного і дистильованого кадмію наведені на рис. 5.7.

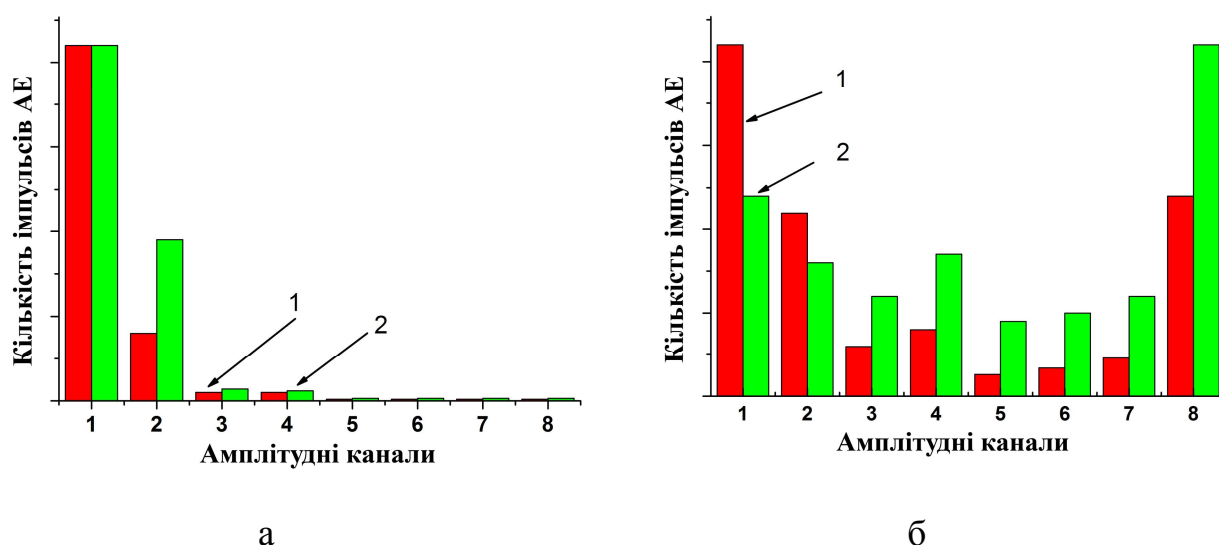


Рис. 5.7. Амплітудний розподіл сигналів акустичної емісії при деформації зразків технічного (а) і дистильованого (б) кадмію: 1 - стадія зміцнення; 2 - стадія знеміцнення.

З рис. 5.7 видно, що в спектрі розподілу амплітуд у зразків технічного кадмію переважають сигнали низької амплітуди, а у дистильованого кадмію більшість сигналів в спектрі АЕ високоамплітудні. Внесок високоамплітудних сигналів АЕ на стадії знеміцнення (стовпчик 2 гістограми) істотно більший в порівнянні з розподілом при деформації на стадії зміцнення (стовпчик 1). Значні відмінності в характері зміни активності АЕ, амплітудном розподілі і внеску імпульсів різної амплітуди в спектр сигналів АЕ при деформації може свідчити про сильний вплив чистоти вихідного металу на особливості пластичної деформації.

На рис. 5.8 показана зміна середньої амплітуди імпульсу АЕ у зразків технічного і дистильованого кадмію протягом деформації.

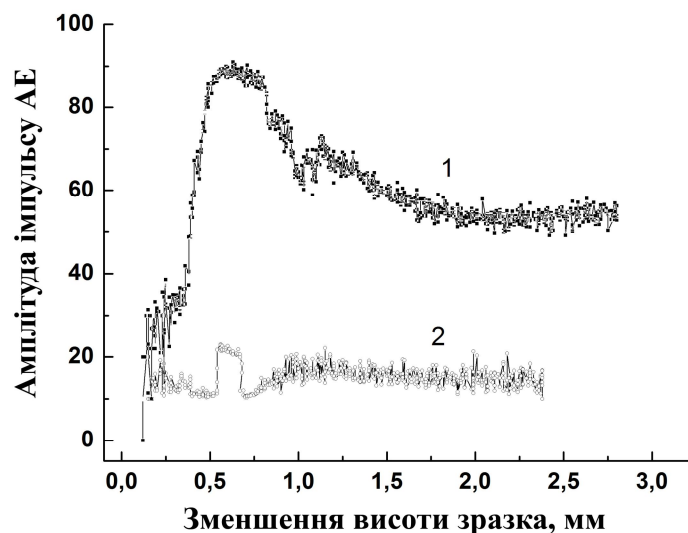


Рис. 5.8. Залежність середньої амплітуди імпульсу АЕ від зменшення висоти зразка дистильованого (крива 1) і технічного (крива 2) кадмію.

З рис. 5.8 випливає, що протягом всього процесу деформування середня амплітуда імпульсу АЕ у зразків дистильованого кадмію в 2-4 рази більше, ніж амплітуда імпульсу АЕ у зразків технічного матеріалу.

Амплітуда сигналів АЕ, будучи енергетичним параметром, дозволяє встановити природу джерела, що генерує сигнали АЕ [121, 123]. Тому, можна припустити, що деформація зразків технічного кадмію реалізується низькоенергетичними процесами, швидше за все дислокаційним ковзанням. А при деформації дистильованого кадмію джерела АЕ високоамплітудні. Також слід звернути увагу, що вони починають працювати відразу ж після початку деформування, як видно на представленому суміщеному графіку кривої деформації і залежності зміни сигналів АЕ низької і високої амплітуди (рис. 5.9, б). До генерації сигналів АЕ високої амплітуди зазвичай ведуть дві обставини: крупнозернистість матеріалу і деформація двійникуванням [121, 122]. Тому більший розмір зерна у вихідних зразків дистильованого кадмію і його зростання безпосередньо в процесі деформування може бути причиною генерації сигналів АЕ з високою амплітудою. Висока амплітуда сигналів АЕ, яка реєструється на початковій стадії деформування дистильованого кадмію,

ймовірно, пов'язана з процесами двійникування, а при подальшому деформуванні висока амплітуда є наслідком генерації високоамплітудних сигналів АЕ матеріалами з більш високим розміром вихідного зерна і його зростанням в процесі деформування.

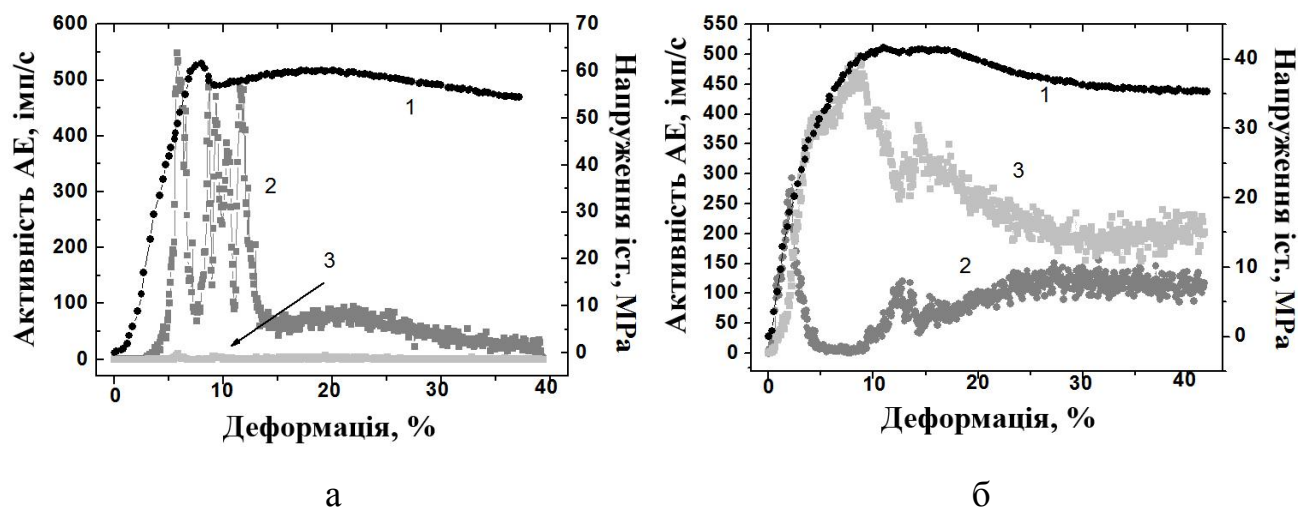


Рис. 5.9. Суміщений графік кривої деформації (крива 1) і залежності зміни кількості низько- (крива 2) і високоамплітудних (крива 3) імпульсів АЕ при деформації зразків кадмію технічної чистоти (а) і високочистого кадмію (б).

## 5.2. Дослідження ультразвукових властивостей високочистого кадмію, збагаченого до 66,4% за ізотопом $^{106}\text{Cd}$ і до 82,2% за ізотопом $^{116}\text{Cd}$

Успішний розвиток нового напрямку прикладної фізики - ізотопічної інженерії матеріалів дозволило отримати в розумних обсягах ізотопно-збагачені хімічні елементи [126]. Це викликало пильну увагу до вивчення їх фізичних властивостей [127-130]. Як правило, ізотопічні (масові) ефекти в кристалах поділяють на два види проявлення. Перший - залежність властивостей від середньої маси  $M_c$  атома кожного з хімічних елементів, що утворюють його ( $M_c = \sum_i c_i M_i$ ;  $c_i$ ,  $M_i$ -концентрація і маса  $i$ -го ізотопу). Другий - залежність властивостей кристала від факторів ізотопічного безладу  $q$  пропорційною

співвідношенню  $\left(\frac{\Delta M_i}{M_c}\right)^2$ , де  $\Delta M = M_i - M_c$ . Цей вид ефекту малий, бо невелике  $\Delta M$  і відсутній в моноізотопних і в ізотопічно-впорядкованих кристалах. На даний момент найбільш великі дослідження ізотопічних ефектів виконані на монокристалах напівпровідників - вуглецю (алмаз), кремнію і германію, тоді як для чистих металів інформація обмежена виміром електроопору в полікристалічному стані ізоотопів літію [131] і кадмію [132]. Слід зазначити, що вивчення ізотопічних ефектів в металевому кадмії представляє інтерес оскільки, як говорилося вище (див. табл. 4.4), в його природному стані міститься вісім стабільних ізоотопів ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{108}\text{Cd}$ ,  $^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{nat}\text{Cd}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ). За кількістю ізоотопів він перевершує C, Si, Ge і не відзначається переважним вмістом одного з них і можна очікувати зміну властивостей при збагаченні за будь-яким з ізоотопів.

У даній роботі для досліджень взяті ізоотопи і не тільки з позиції наукового інтересу, а й як матеріалу для вирішення практичних, вище описаних завдань [6, 58, 133] і вперше досліджені ультразвукові властивості цих високочистих ізоотопно-збагачених матеріалів.

Для отримання достовірних експериментальних результатів необхідно порівняти ізоотопічні зразки ідентичні за хімічним домішковим складом і структурними характеристиками. Тому досліджувані зразки як природного ізоотопічного, так і ізоотопно-збагаченого Cd у вигляді циліндричних зливків  $\varnothing 3,9 \times 5$  мм, з домішковою чистотою 99,999 мас. %, ретельно контролювалися на всіх технологічних етапах виготовлення для дотримання однорідного структурного стану. Полікристалічні злитки мали крупнозернисту структуру з величиною кристалів  $\leq 0,2$  мм і мали двійники росту. Рентгенодифрактометричні вимірювання показали, що зразки мають осьову кристалографічну текстуру росту з напрямком [001], розташовану під кутом  $50 \pm 2^\circ$  до циліндричної осі. Створення ізоотропних полікристалічних зразків ГПУ металевого Cd представляє дуже важку для вирішення проблему через його високу пружну анізотропію та низьку температуру плавлення. У цій ситуації

єдино раціональний спосіб отримання достовірних даних - виконання багаторазових незалежних вимірювань. У зв'язку з цим з кожним окремим з ізотопічних зразків було проведено одинадцять серій незалежних експериментів. Поряд з цим, дисперсія результатів незалежних вимірювань дає можливість оцінити ступінь їх достовірності. Після окремої серії експериментів зразок вилежувався протягом двох діб при кімнатній температурі для усунення можливих залишкових напруг при термічному циклі «охолодження-нагрів».

Рис. 5.10 демонструє температурні залежності швидкостей поширення пружних поздовжніх хвиль  $V_L(T)$  частотою 50 МГц в температурній області 77-300 К зразків кадмію ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  і природного  $^{\text{nat}}\text{Cd}$ .

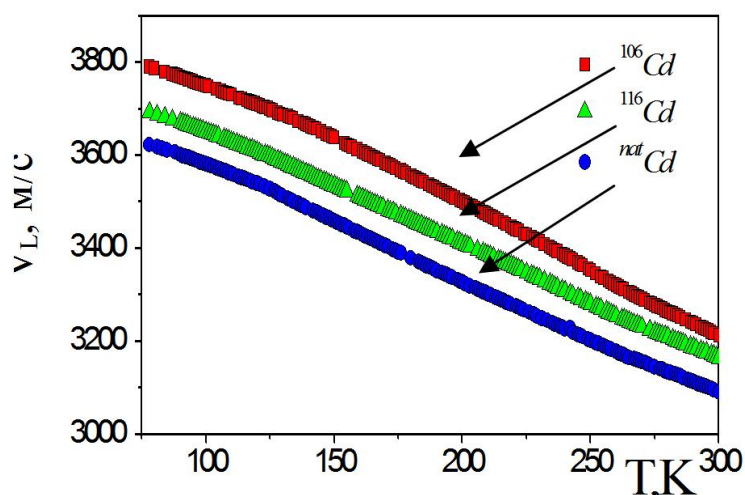


Рис. 5.10. Температурна залежність швидкості поширення пружних поздовжніх хвиль частотою 50 МГц в різних зразках кадмію.

Як випливає з рис. 5.10, температурний хід залежностей  $V_L(T)$  аналогічний для всіх зразків кадмію, спостерігається тільки лінійний зсув залежностей зі зміною ізотопної композиції. Подібний прояв лінійного характеру ізотопічного ефекту прямо свідчить про вплив ізотопічної композиції на деформацію фононного спектру. При розгляді квазігармонічної моделі фонон-фононної взаємодії, без урахування ізотопічного безладу, лінійність ізотопічного ефекту першого порядку обумовлена безпосередньо зсувом фононних частот  $\Delta\omega_i$  конкретних фононних мод обернено пропорційних  $\sqrt{M_c}$ . При цьому для



фононних мод будь-якого ізотопічного складу виконується умова - величина ефективних силових параметрів не залежить від величини середньої маси  $M_c$  ізотопу, оскільки конфігурація електронних оболонок атомів вельми слабо залежить від розміру ядра.

У роботах [131, 132, 134, 135] було визначено, що на прикладах ізотопів літію, кадмію та германію в квазігармонічному наближенні розглянуто вплив ізотопічного складу на температурну залежність електроопору, теплового розширення, постійної решітки та модулів пружності. Виявилось, що зв'язок між параметрами властивостей речовин, що відрізняються за ізотопним складом, здійснюється в першому наближенні за допомогою універсального співвідношення, що наглядно відображає лінійність по різниці мас ізотопів в ефекті. Беручи до уваги такий розгляд ізотопічного ефекту першого порядку, наші виміри  $V_L(T)$  аналогічно можна представити у вигляді

співвідношення  $V_L^{(i)}(T) = V_L^{(2)}(T^*) \sqrt{M_c^{(2)} / M_c^{(i)}} ; T^* = T \sqrt{M_c^{(i)} / M_c^{(2)}}$ , що залежить тільки від співвідношення мас порівнюваних зразків, де  $M_c^{(2)}$  - зафіксований ізотопний склад маси 2, табл. 5.1;  $M_c^{(i)}$  - маса довільного ізотопічного складу  $i$ . Такий результат відображений на рис. 5.11, де по осі ординат нанесена наведена швидкість  $V_L^{(i)} \sqrt{M_c^{(i)} / M_c^{(2)}}$ , по осі абсцис - приведена температура  $T^*$ .

Таблиця 5.1

Значення середніх атомних мас  $M_c$  і щільності  $\rho$ , виміряної для різних зразків кадмію методом гідростатичного зважування.

| <i>Cd</i> | $M_c$ , а.о.м. | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|-----------|----------------|----------------------------|
| 106       | 108,15         | 8,292                      |
| nat.      | 112,508        | 8,659                      |
| 116       | 115,384        | 8,860                      |

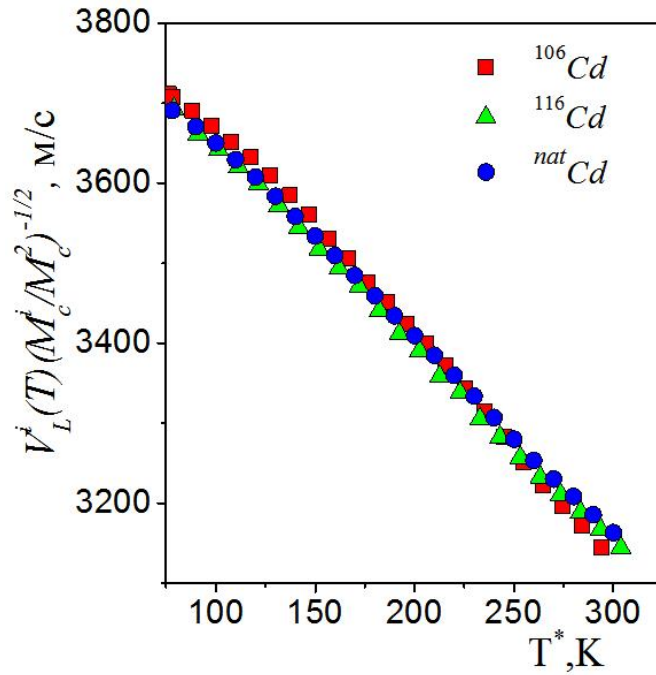


Рис. 5.11. Універсальне співвідношення наведеної швидкості поздовжнього ультразвуку  $V_L^{(i)}(T)(M_c^{(i)} / M_c^{(2)})^{-1/2}$  від наведеної температури  $T^*$  для ізоотопів кадмію.  $\square$  -  $^{106}\text{Cd}$ ;  $\bullet$  - природний  $^{\text{nat}}\text{Cd}$ ;  $\Delta$  -  $^{116}\text{Cd}$ .

Як видно, експериментальні результати, що відповідають зразкам з різним ізоотопним складом, задовільно укладаються в одну універсальну криву, що витікає з рис. 5.11.

Рис. 5.12 ілюструє температурну залежність загасання звуку  $\Delta\alpha_L^i(T)$  в зразках  $^{\text{nat}}\text{Cd}$ ,  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ . Вимірювання реалізуються в умовах, що відповідають фонон-фононному механізму поглинання Ахієзера, на що вказує характерний S-подібний вид залежності  $\Delta\alpha_L^{\text{nat}}(T)$  для природного ізоотопічного складу. З метою наглядного зображення впливу ізоотопічного складу на загасання звуку серія результатів відносних вимірювань  $\Delta\alpha_L^i(T)$  нормована до єдиної величині загасання при температурі 77 К, яка є стартовою в усіх вимірах.

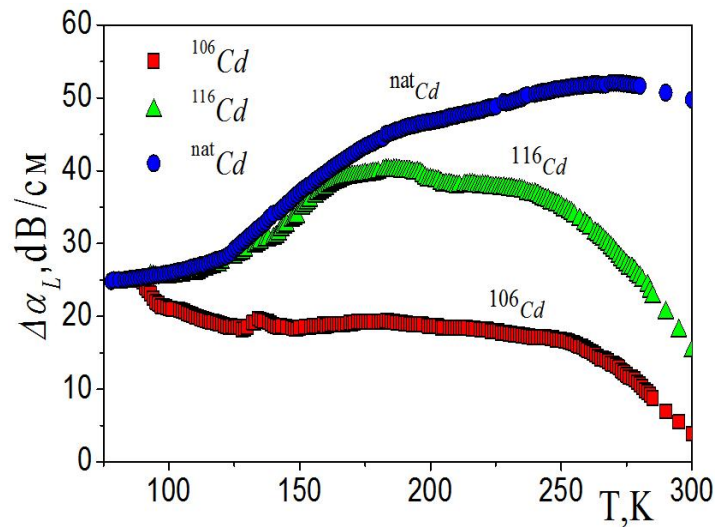


Рис. 5.12. Температурна залежність нормованого загасання поздовжніх ультразвукових хвиль частотою 50 МГц в різних зразках кадмію.

Ізотопічне збагачення істотно змінює вид кривих  $\Delta\alpha_L^i(T)$ , що вказує на прояв вкладу в загасання звуку ізотопічного розсіювання. У ізотопно-збагачених кристалах, що представляють собою суміш ізотопів, через відмінності їх мас по вузлах решітки та наявності статичного безладу створюється динамічна разупорядкованість - амплітуда і фаза коливань окремого домішкового ізотопу відрізняються від ізотопів, що утворюють матрицю. Динамічна разупорядкованість порушує трансляційну інваріантність кристалічної решітки металу, а фонони домішкового ізотопу не є чистими власними станами гармонійного гамільтоніана кристала (матриці) [128]. Зауважимо, що ізотопічне фонон-фононне розсіювання не залежить від температури, і вносить постійний внесок в об'ємне загасання поздовжнього звуку. Швидкість релаксації температурно-незалежного ізотопічного розсіювання пропорційна четвертій ступені хвильового вектора фононів і фактору ізотопічного безладу  $q = \sum_i C_i \left( \frac{\Delta M_i}{M_c} \right)^2$  [136]. Величини  $q$  для різних зразків кадмію вказані в таблиці 5.2.

Значення фактора ізотопічного безладу  $q$ .

| $Cd$ | $Nat.$              | 106                 | 116                 |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $q$  | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $8,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ |

Фактор  $q$  при переході від зразка кадмію  $^{nat}Cd$  до зразка із збагаченням 66,4% ізотопом  $^{106}Cd$  збільшується практично в  $> 3$  рази і це знаходить відгук у радикальній відмінності їх температурної залежності звуку. Незвичайний вид залежності  $\Delta\alpha_L^{106}(T)$  прямо свідчить про домінуючу участь ізотопічного розсіювання в згасанні поздовжнього звуку в кадмії. При переході до збагачення 82,2% ізотопом  $^{116}Cd$  величина фактора  $q$  зменшується  $\sim 1,7$  раз, але характер залежності  $\Delta\alpha_L^{116}(T)$  в загальних рисах залишається подібний  $\Delta\alpha_L^{nat}(T)$ . Високе збагачення створює умови близькі до моноізотопного стану, що помітно знижує рівень впливу ізотопічного розсіювання в загасання поздовжнього звуку. На завершення слід зауважити, що за попередніми результатами цієї роботи поперечний звук в кадмії багато в чому чутливий до ізотопного безладу і більш яскраво виявляє ефект ізотопічного розсіювання в загасання звуку.

### 5.3. Сцинтиляційні характеристики отриманих кристалів ( $Cd$ , $^{106}Cd$ , $^{116}Cd$ , $^{арх}Pb$ ) $WO_4$

З шихти, отриманої зі зразків глибоко очищених комплексним методом, описаним в даній роботі, матеріалів  $Cd$ ,  $^{106}Cd$ ,  $^{116}Cd$ ,  $^{арх}Pb$ , вирощені кристали вольфраматів природного і збагаченого ізотопами  $^{106}Cd$  і  $^{116}Cd$  кадмію і вольфрамату свинцю з археологічної сировини. Сцинтиляційні кристали вольфрамату кадмію ( $^{106}CdWO_4$  і  $^{116}CdWO_4$ ) були вирощені в Інституті неорганічної хімії ім. Миколаєва (Новосибірськ, Росія) методом Чохральського з низьким градієнтом температури. Вирощування кристала вольфрамату

археологічного свинцю ( $^{apx}\text{PbWO}_4$ ) здійснювалося в Інституті сцинтиляційних матеріалів (м. Харків) методом Чохральського на автоматизованій установці з ваговим датчиком «Кристал - 607». Вирощування кристалів здійснювалося з платинових тиглів  $\varnothing 40$  мм [6, 7, 58]. Вихід кристалічних буль становив більше 85% від маси вихідної шихти. Безповоротні втрати ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$  на етапах синтезу і зростання кристалів не перевищували 0,5%.

Отримані кристали  $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$  і  $^{apx}\text{PbWO}_4$  показані на рисунку 5.13.



$^{106}\text{CdWO}_4$

$^{116}\text{CdWO}_4$

$^{apx}\text{PbWO}_4$

Рисунок 5.13. Кристали  $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$  і  $^{apx}\text{PbWO}_4$ .

Як видно з рис. 5.13, кристали  $^{106}\text{CdWO}_4$ ,  $^{116}\text{CdWO}_4$  фактично безбарвні і не мають типових для кристалів  $\text{CdWO}_4$  дефектів.

В діапазоні довжин хвиль 300 - 700 нм виміряна прозорість кристалів  $^{106}\text{CdWO}_4$  [58],  $^{116}\text{CdWO}_4$  [6] і показано, що дані кристали володіють високими оптичними характеристиками (рис. 5.14). Трохи нижчі оптичні властивості кристала  $^{116}\text{CdWO}_4$  можна пояснити частковою добавкою  $^{116}\text{Cd}$  при синтезі шихти, що не піддавалася попередньому рафінуванню описаною методикою.

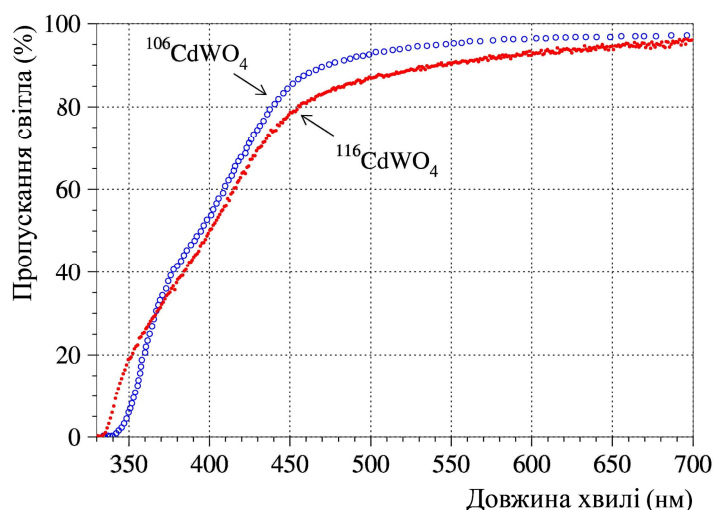


Рисунок 5.14. Пропускання світла кристалами  $^{106}\text{CdWO}_4$  і  $^{116}\text{CdWO}_4$  [6, 58].

Радіоактивна забрудненість сцинтиляторів вольфрамату кадмію була виміряна в ході експериментів з пошуку подвійного бета-розпаду  $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ , які показали, що кристали мають високий ступінь радіоактивної чистоти, близької до вимог чутливих експериментів з пошуку подвійного бета-розпаду [137].

Виявилися хорошими для сцинтиляторів вольфрамату кадмію і показники енергетичної роздільної здатності (повна ширина піку на половині висоти) при опроміненні гамма-квантами джерела  $^{137}\text{Cs}$  з енергією 662 кеВ сцинтиляційних детекторів  $^{106}\text{CdWO}_4$  і  $^{116}\text{CdWO}_4$ , яка склала 10 %.

Для підвищення чутливості експериментів з пошуку  $2\beta$ -розпаду, зокрема  $^{106}\text{Cd}$ , привабливою є така конструкція детектора, коли він оточений ефективним до  $\gamma$ -квантів детектором активного захисту. Виходячи з цих міркувань, отриманий кристал  $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$  використовують, як світловод та активний захист для кристалів вольфрамату кадмію збагачених ізотопом  $^{106}\text{Cd}$  у експерименті з пошуку процесів подвійного бета-розпаду, що можуть відбуватися в даному ядрі. Оптичний контакт між сцинтилятором  $\text{CdWO}_4$ , світловодом  $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$  і фотоелектронним помножувачем забезпечують за допомогою оптичної змазки.

В процесі механічної обробки отриманої монокристалічної булі  $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$ , кристал  $^{\text{арх}}\text{PbWO}_4$  набув жовто-зелене забарвлення, викликане поглинанням

ультрафіолету з сонячного світла, але відпал протягом 24 годин на повітрі при температурі  $750^{\circ}\text{C}$  істотно зменшив його (як видно на рис. 5.13), що поліпшило його світлопропускання (рис. 5.15) і енергетичну роздільну здатність детектора (рис. 5.16, б).

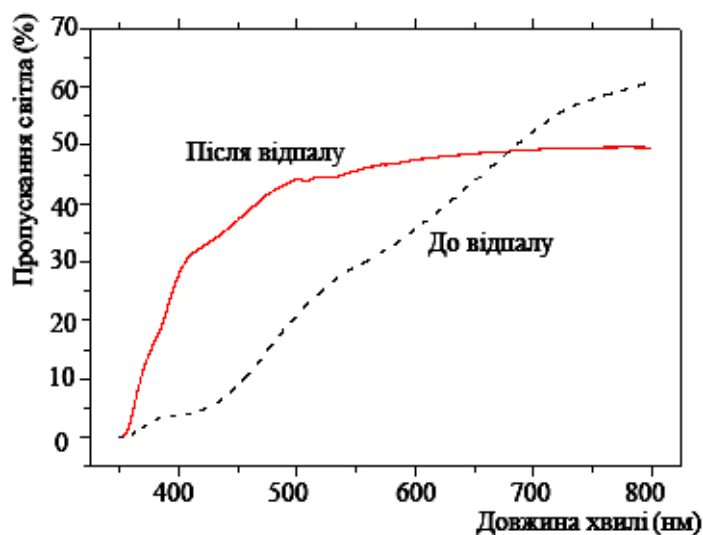


Рисунок 5.15. Спектри пропускання кристала  $\text{архPbWO}_4$  до і після відпалу.

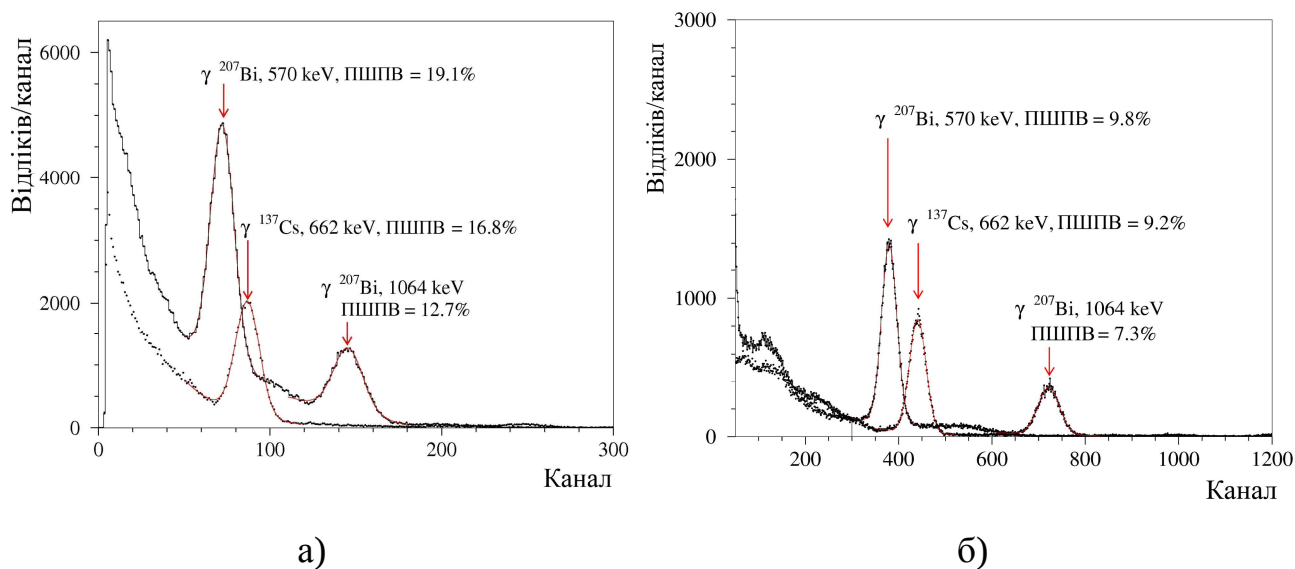


Рисунок 5.16. Спектри  $\gamma$ -квантів  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{207}\text{Bi}$  виміряні зі сцинтиляційним кристалом  $\text{CdWO}_4$  встановленим на кристал  $\text{архPbWO}_4$ , який використовується в якості світловода:

а - кристал  $\text{архPbWO}_4$  до відпалу; б - кристал  $\text{архPbWO}_4$  після відпалу.

На рисунку 5.16 показані спектри гамма-квантів джерел  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{207}\text{Bi}$  отримані при вимірюванні енергетичної роздільної здатності детектора з сцинтиляційним кристалом  $\text{CdWO}_4$  розмірами  $\varnothing 20 \times 20$  мм і кристалом  $^{\text{apx}}\text{PbWO}_4$   $\varnothing 40 \times 83$  мм в якості світловода, до і після відпалу кристала  $^{\text{apx}}\text{PbWO}_4$ . З рисунків 5.15 і 5.16 видно, що більш низька пропускна здатність світловода і, як наслідок, низька енергетична роздільна здатність детектора, обумовлені істотним потемнінням кристала  $^{\text{apx}}\text{PbWO}_4$  внаслідок фотохромного ефекту.

В даний час кристал  $^{\text{apx}}\text{PbWO}_4$  успішно використовується в якості світловода в низькофоновому експерименті з пошуку подвійного бета-розпаду  $^{106}\text{Cd}$  за допомогою сцинтилятора  $^{106}\text{CdWO}_4$  в підземній лабораторії Гран Сассо [115].

#### 5.4. Висновки до розділу 5

Таким чином, при дослідженні кадмію різної чистоти, поряд з раніше відомим явищем динамічного відновлення і рекристалізації при деформації металів виявлено ефект зростання зерен, пов'язаний з трансформацією енергії деформації в енергію росту зерен в чистих металах з низькою температурою рекристалізації. Подібне явище в інших матеріалах раніше спостерігалось лише при високій температурі [125, 138, 139].

Формування структури в зразках кадмію, які деформують стисненням, відбувається під впливом деформаційного зміцнення і відновлювальних (знеміцнюючих) процесів: динамічного відновлення першого роду, динамічної полігонізації і динамічної рекристалізації.

Слід зазначити, що на особливість проходження динамічних знеміцнюючих процесів в процесі стиснення зразків кадмію сильно впливає чистота вихідного металу. Цей вплив проявляється як на характері змінень кривих деформації, так і на реєстрованих параметрах акустичної емісії.

Вперше досліджені низькотемпературні (77-300 К) ультразвукові властивості високочистого кадмію ( $> 99,999$  мас. %), збагаченого до 66,4%



ізоотопом  $^{106}\text{Cd}$  і 82,2% ізоотопом  $^{116}\text{Cd}$ . Показано, що прецизійні вимірювання температурної залежності швидкостей поширення поздовжньої пружної звукової хвилі частотою 50 МГц виявляє ізоотопний ефект першого порядку, викликаний впливом мас ізоотопів на фононний спектр. Лінійний ізоотоп-ефект описаний за допомогою універсального співвідношення, що залежить тільки від середніх мас ізоотопів в кристалах.

Вивчено температурні залежності загасання поздовжнього пружного ультразвуку, що дозволили вперше виявити ізоотопний ефект другого порядку - ізоотопічне фонон-фононне розсіювання і оцінити його безпосередній внесок в загасання звуку по фактору ізоотопічного безладу.

Досліджено деякі властивості сцинтиляторів з кристалів вирощених з глибоко очищених матеріалів Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  комплексним методом, описаним в даній роботі. Показано, що детектори мають високе світлопропускання, енергетичну роздільну здатність і високий ступень радіоактивної чистоти, близької до вимог чутливих експериментів з пошуку подвійного бета-розпаду.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливе наукове завдання з розробки комплексних процесів глибокого рафінування природного кадмію, кадмію ізотопно-збагаченого  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  й археологічного Pb, вивчені фізико-механічні властивості високочистих металів і низькофонових сцинтиляційних кристалів на їх основі, призначених для пошуку рідкісних ядерних подій в астрофізиці.

Найбільш важливі результати роботи полягають у наступному:

1) На основі аналізу існуючих даних і результатів теоретично-розрахункових досліджень визначені процеси глибокого рафінування Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ , придатних для створення низькофонових сцинтиляційних кристалів на їх основі.

2) Вперше, з використанням комплексного процесу рафінування, що включає прогрів, фільтрацію і дистиляцію, в тому числі дистиляцію через гетерний фільтр та дистиляцію у рідку фазу, отримані надчисті ( $> 99,999$  мас.%) зразки ізотопно-збагаченого кадмію ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) та археологічного Pb як у злитках, так і у гранульованому вигляді з високим виходом  $> 95\%$  та мінімальними безповоротними втратами до  $1\%$ .

3) Вперше сформульовано вимоги до гетера і зроблено вибір робочого матеріалу гетера для очищення природного та ізотопно-збагаченого ( $^{106}\text{Cd}$  і  $^{116}\text{Cd}$ ) кадмію, що дозволило успішно вирішити задачу зниження практично на порядок вмісту домішок проникнення (азот, кисень, вуглець) і в декілька раз ряду металевих домішок, в порівнянні з дистиляцією без фільтру.

4) Вперше виявлено аномальний ефект зростання зерен при пластичній деформації високочистого Cd при кімнатній температурі, який різко збільшується із підвищенням чистоти кадмію й зменшенням швидкості деформації, що пов'язано з перерозподілом енергії пластичної деформації в енергію зростання зерен.

5) Вперше проведені низькотемпературні ( $77 - 300$  K) акустичні дослідження високочистих ізотопно-збагачених  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$  і виявлені

ізотопічні ефекти першого та другого порядку в швидкості поширення та загасанні повздовжніх хвиль в різних зразках кадмію.

6) Вперше показано, що низькофонові сцинтилятори і світловоди на основі вольфраматів ( $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ ) $\text{WO}_4$ , які отримані з використанням високочистих компонентів компонентів  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ,  $^{\text{арх}}\text{Pb}$ , мають високі світло пропускання і енергетичну роздільну здатність, високий ступень радіоактивної чистоти та відповідають вимогам до низькофонових сцинтиляційних кристалів, які наразі використовуються в чутливих експериментах по дослідженню рідкісних ядерних подій в астрофізиці.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Свинаренко А.П., Вирич В.Д., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И. Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). 2008. № 1. С. 20-23.
2. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Высокочистые металлы для микро- и нанoeлектоники. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Декабрь 2008. № 6. Ч. 1. С. 33-37.
3. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators. // Functional materials. 2011. V. 18. № 1. P. 121-127.
4. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Зеленская В.И., Даневич Ф.А., Бойко Р.С., Нагорный С.С. Высокочистые материалы для разработки низкофоновых сцинтилляторов. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Апрель 2011. №11. С. 45-50.
5. Boiko R.S., Virich V.D., Danevich F.A., Dovbush T.I., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Nisi S., Samchuk A.I., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P. Ultrapurification of Archaeological Lead. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. №. 6. P. 645–648.
6. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Cappella F., Caracciolo V., Chernyak D.M., Cerulli R., Danevich F.A., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Kudovbenko V.M., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Nisi S., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., D.A. Solopikhin, Stenin Yu.G., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. Low background detector with enriched  $^{116}\text{CdWO}_4$  crystal scintillators to search for double  $\beta$  decay of  $^{116}\text{Cd}$ . // Journal of Instrumentation (06). 2011. P08011. 24 p.

7. Poda D.V., Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Cappella F., Caracciolo V., Castellano S., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., d'Angelo S., Degoda V.Ya., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychiev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Mokina V.M., Nikolaiko A.S., Nisi S., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., Solopikhin D.A., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. CdWO<sub>4</sub> crystal scintillators from enriched isotopes for double beta decay experiments. // *Radiation Measurements*. 2013. V. 56. P. 66-69.

8. Kondrik A.I., Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A. Influence of Zr-Fe getter filter on Cd and Zn deep refining of interstitial impurities. // *Problems of Atomic Science and Technology. Ser.: Vacuum, pure materials, superconductors* (20). 2014. № 1(89). P. 32-36.

9. Virich V.D., Gorbenko Yu.V., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Potina T.S., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Refining ancient lead by vacuum distillation. // *East Eur. J. Phys.* 2016. V. 3. № 4. P. 60-65.

10. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженко Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2017. № 1-2. С. 55-60.

11. Papirov I.I., Stoev P.I., Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A., Rudycheva T.Yr. Study of plastic deformation of cadmium. // *East Eur. J. Phys.* 2017. V. 4. № 2. P. 66-77.

12. Bulatov A.S., Kovtun G.P., Klochko V.S., Korniets A.V., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Longitudinal ultrasound velocity and attenuation in isotopically enriched cadmium. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. V. 40. № 11. P. 1465–1473. DOI:10.15407/mfint.40.11.1465.

13. Папиров И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П., Липовская Ю.С. Изучение влияния скорости нагружения на пластическую деформацию кадмия. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2019. V. 41. № 6. P. 805–816. DOI: 10.15407/mfint.41.06.0805.

14. Пат. 94547 України, МПК C22B 9/04, C22B 9/02, C21C 1/00, C21C 7/10, F27D 7/00. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі // Щербань О.П., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № а201007761, заявл. 21.06.2010, опубл. 10.05.2011, Бюл. №9.

15. Пат. 131214 України, МПК B22F 9/10. Пристрій для гранулювання легкоплавких металів // Щербань О.П., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № u201807055, заявл. 23.06.2018, опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.

16.Бернабей Р., Вирич В.Д., Гринёв Б.В., Даневич Ф.А., Ковтун Г.П., Мокина В.М., Нагорная Л.Л., Нагорный С.С., Ниси С., Солопихин Д.А., Третьяк В.И., Щербань А.П. Получение Cd и  $^{106}\text{Cd}$  высокой чистоты для сцинтилляторов  $\text{CdWO}_4$  и  $^{106}\text{CdWO}_4$ . // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 12 – 14 листопада 2008 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2008. С. 30.

17.Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Glebovsky V.G. Production of high-purity metals. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 54-58.

18.Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Glebovsky V.G. Purification of cadmium and lead for low-background scintillators. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 59-63.

19.Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А. Получение высокочистых металлов для низкофоновых сцинтилляторов (Zn, Cd,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) $\text{WO}_4$ . // XIV конференция и VI школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 30 мая – 02 июня 2011 г.: Тезисы докладов / ИХВВ РАН, Н.Новгород, РФ, 2011. С. 10.

20.Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Разработка новых процессов глубокой очистки легкоплавких металлов. // II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та

технології», 16 – 18 листопада 2011 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2011. С. 37.

21.Щербань А.П., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А. Глубокая очистка металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов. // Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15-18 сентября 2011 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2011. С. 16.

22.Солопихин Д.А., Ковтун Г.П., Щербань А.П. Получение высокочистых легкоплавких металлов для различного вида детекторов. // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 29 мая – 1 июня 2012 г.: Сборник материалов / ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2012. С. 542-543.

23.Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Даневич Ф.А., Пода Д.В., Полищук О.Г., Третьак В.И. Разработка и создание низкофоновых сцинтилляционных детекторов на основе высокочистых материалов. // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 10 – 15 сентября 2012 г.: Труды / ННЦ ХФТИ, Алушта, Крым, 2012. С. 385-386.

24.Ковтун Г.П., Кондрик А.И., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Влияние геттерного фильтра Zr-Fe на глубокую очистку Cd и Zn от примесей внедрения. // 2-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 17 - 20 сентября 2013 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2013. С. 18.

25.Булатов А.С., Долженко В.Ф., Клочко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Акустические исследования изотопического эффекта в кадмии. // VV международная конференция "Актуальные проблемы прочности", 9-13 июня 2014 г.: Тезисы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2014. С. 145.

26.Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Папилов И.И., Рудычева Т.Ю., Солопихин Д.А., Стоев П.И., Щербань А.П. Динамический рост зерен в процессе

деформации кадмия. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 22.

27. Папилов И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Исследование динамического роста зерен кадмия методом акустической эмиссии. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 23.

28. Вирич В.Д., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Рафинирование античного свинца дистилляцией в вакууме. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 23.

29. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженко Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 11.

30. Булатов А.С., Ключко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Обнаружение явления изотопического рассеяния продольного ультразвука в высокочистом кадмии. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 18.

31. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Gorbenko Yu.V. Production of high-purity metals for low-background scintillators. // III International Conference «Innovative technologies In science and education. European experience», 12 - 14 November 2019.: Proceedings / Amsterdam, Netherlands, 2019. P. 237-241.

32. Даневич Ф.А. Сцинтилляторы в астрофизике частиц. // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», 17-21 ноября 2008 г.: Труды / ИСМА, Харьков, 2009. С. 54-92.



33. Пода Д.В. Сцинтилляторы в неускорительной физике элементарных частиц. // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», 14-19 ноября 2010 г.: Труды / ИСМА, Харьков, 2011. С. 54-118.

34. Angloher G., Bauer M., Bavykina I., Bento A., Bucci C., Ciemniak C., Deuter G., von Feilitzsch F., Hauff D. Results from 730 kg days of the CRESST-II Dark Matter Search. // Eur. Phys. J. 2012. V. C 72. № 1971. 22 p.

35. Brown A., Hanry S., Kraus H., McCabe C. Extending the CRESST-II commissioning run limits to lower masses. // Phys. Rev. 2012. V. D 85. 021301. 5 p.

36. Barabash A.S. Double beta decay experiments: current status and prospects // Phys. Usp. 2014. V. 57. № 5. P. 482-488.

37. Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kobychhev V.V., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Ponkratenko O.A., Tretyak V.I., Zdesenko S.Yu., Zdesenko Yu.G., Bizzeti P.G., Fazzini T.F., Maurenzig P.R.  $\alpha$  activity of natural tungsten isotopes. // Phys. Rev. 2003. V. C 67. № 1. 014310. 8 p.

38. Belli P., Yurchenko S. Search for  $\alpha$  decay of natural Europium. // Nucl. Phys. 2007. V. A 789. № 1-4. P. 15-29.

39. Belli P., Bernabei R., Bukilic N., Cappella F., Cerulli R., Dai C.J., Danevich F.A., de Laeter J.R., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Nagorny S.S., Nisi S., Nozzoli F., Poda D. V., Prosperi D., Tretyak V.I., Yurchenko S.S. Investigation of  $\beta$  decay of  $^{113}\text{Cd}$ . // Phys. Rev. 2007. V. C 76. № 6. 064603. 10 p.

40. Dore U., Orestano D. Experimental results on neutrino oscillations. // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. №10. 106201. 36 p.

41. Mohapatra R.N., Antusch S., Babu K.S., Barenboim G., Chen M-C, de Gouvêa A., de Holanda P., Dutta B., Grossman Y., Joshipura A., Kayser B., Kersten J., Keum Y.Y., King S.F., Langacker P., Lindner M., Loinaz W., Masina I., Mocioiu I., Mohanty S., Murayama H., Pascoli S., Petcov S.T., Pilaftsis A., Ramond P., Ratz M., Rodejohann W., Shrock R., Takeuchi T., Underwood T., Wolfenstein L. Theory of neutrinos: a white paper. // Rep. Prog. Phys. 2007. V. 70. P. 1757-1867.

42. Zdesenko Yu.G. The future of double  $\beta$  decay research. // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. № 3. P. 663-684.
43. Vergados J.D. The neutrinoless double beta decay from a modern perspective. // *Phys. Rept.* 2002. V. 361. № 1. P. 1-56.
44. Elliot S.R., Engel J. Double-beta decay. // *J. Phys.* 2004. V. G 30. P. 183-215.
45. Avignone F.T., King G.S., Zdesenko Yu.G. Next generation double-beta decay experiments: metrics for their evaluation. // *New J.Phys.* 2005. V. 7. № 6. 47 p.
46. Ejiri H. Double beta decays and neutrino masses. // *J. Phys. Soc. Japan.* 2005. V. 74. P. 2101-2127.
47. Avignone III F.T., Elliott S.R., Engel J. Double beta decay, Majorana neutrinos, and neutrino mass. // *Rev. Mod. Phys.* 2008. V. 80. № 2. P. 481-516.
48. Nakamura K. et al. (Particle Data Group). The Review of Particle Physics. // *J. Phys.* 2010. V. G 37. 075021. 1422 p.
49. Giuliani A. Searches for neutrinoless double beta decay. // *Acta Phys. Pol.* 2010. V. B 41. P. 1447-1468.
50. Barabash A.S. Double beta decay experiments. // *Phys. Part. Nucl.* 2011. V. 42. P. 613-627.
51. Rodejohann W. Neutrino-less double beta decay and particle physics. // *Int. J. Mod. Phys.* 2011. V. E 29. P. 1833-1930.
52. Gomez-Cadenas J.J., Martin-Albo J., Mezzetto M., Monrabal F., Sorel M. The search for neutrinoless double beta decay. // *Riv. Nuovo Cim.* 2012. V. 35. P. 29-98.
53. Vergados J.D., Ejiri H., Simkovic F. Theory of neutrinoless double-beta decay. // *Rep. Prog. Phys.* 2012. V. 75. 106301. 52p.
54. Cremonesi O., Pavan M. Double Beta Decay Experiments. // *arXiv:1310.4692v1 [physics.ins-det]* 17 Oct 2013.
55. Arnaboldi C., Beeman J.W., Cremonesi O., Gironi L., Pavan M., Pessina G., Pirro S., Previtali E.  $\text{CdWO}_4$  scintillating bolometer for Double Beta Decay: Light and heat anticorrelation, light yield and quenching factors. // *Astroparticle Physics.* 2010. V. 34. № 3. P. 143–150.

56. Gironi L., Arnaboldi C., Capelli S., Cremonesi O., Pessina G., Pirro S., Pavan M.  $\text{CdWO}_4$  bolometers for double beta decay search. // *Optical Materials*. 2009. V. 31. № 10. P. 1388–1392.

57. Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kobychiev V.V., Kropivnyansky B.N., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Poda D.V., Tretyak V.I., Vyshnevskyi I.M., Yurchenko S.S., Grinyov B.V., Nagornaya L.L., Pirogov E.N., Ryzhikov V.D., Brudanin V.B., Vylov Ts., Fedorov A., Korzhik M., Lobko A., Missevitch O. Application of  $\text{PbWO}_4$  crystal scintillators in experiment to search for  $2\beta$  decay of  $^{116}\text{Cd}$ . // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A*. 2006. V. 556. № 1. P. 259–265.

58. Ковтун Г.П., Бойко Р.С., Даневич Ф.А., Кропивянский Б.Н., Мокина В.М., Потина Т.С., Солопихин Д.А., Тупицына И.А., Щербань А.П., Шлегель В.Н. Производство и свойства низкофоновых сцинтилляторов вольфраматов кадмия и свинца для поиска двойного бета-распада. // *Ядерна фізика та енергетика*. 2014. Т. 15. С. 92-100.

59. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высокочистого свинца // Москва: Металлургия. 1991. 224 с.

60. Зарубицкий О.Г., Омельчук А.А., Будник В.Г. Высокотемпературный электролиз в процессах свинцового производства // *Цветные металлы*. 1990. №5. С. 41-44.

61. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. // М.: Металлургия. 1969. 504 с.

62. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. // М.: Металлургия. 1969. 204 с.

63. Spendlove M.J. *Vakuum-Technic*. // Тетрадь 2/3. 1957. С. 36.

64. Александров Б.Н., Удовиков В.И. Поведение примесей в свинце при вакуумном прогреве, дистилляции и зонной плавке. // *Физика конденсированного состояния*. // Х.: ФТИНТ АН УССР. 1973. № 25.

65. Акимов Д.В., Новоселов А.Б., Рулев Е.А. Дистилляционная очистка свинца от примесей. // XIV Всероссийская научно-практическая конференция

им. проф. Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, 2013.: Труды / ТПУ, Томск, 2013. С. 98-100.

66.Александров Б.Н., Дьяков И.Г. Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 14. Вып. 2. С. 267.

67.Калашник О.Н., Нисельсон Н.А. Очистка простых веществ дистилляцией с гидротермальным окислением примесей. // Высокочистые вещества. 1987. № 2. С. 74–78.

68.Александров Б.И., Удовиков В.И. Получение кадмия и цинка высокой чистоты методом вакуумной дистилляции. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 2. С. 17–25.

69.Александров Б.Н. Получение и исследование свойств чистых металлов. // В 2-х томах. Харьков.: Изд-во ХФТИ. 1970. Т. 1. С. 26–34.

70.Зудов В.Г., Александров Б.Н. Поведение примесей в кадмии при вакуумной дистилляции. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 1. С. 43–47.

71.Александров Б.Н., Дьяков И. Г. Очистка технического кадмия методом вакуумной дистилляции с применением подогревного конденсатора. // ФММ. 1962. Т. 14. № 4. С. 569–573.

72.Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Козин К.Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом дистилляции. // Высокочистые вещества. 1996. № 5. С. 11–29.

73.Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. High-Purity Zinc, Cadmium, Tellurium, Indium and Gallium; Preparation and Analysis. // Chemistry for Sustainable Development. 2000.V. 8. № 12. P.85–87.

74.Есютин В.С., Тезиев Ж.Ш., Цефт А.Л. Вакуумные процессы в цветной металлургии. // Алма – Ата: Наука. 1967. Т. 1. С. 10–17.

75.Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х. Вакуумные процессы в цветной металлургии. // М.: Наука. 1978. 256 с.

76.Westmore J.B., Mann K.H., Tickner A.W. Vaporisation of Cadmium Arsenide. // J.Phys. Chem. 1964.V. 48. № 3. P. 606–612.

77.Фомин В.П., Строителев С.А., Строителев А.И. Получение ртути, кадмия и теллура особой чистоты методом термической очистки. // Межвуз. сб. Получение и анализ чистых веществ. / Горький, 1978. Вып. 3. С. 36–40.

78.Керножицкий В.К., Макарова А.Н., Сыромятникова А.С. О получении кадмия и теллура высокой степени чистоты. // Цв. металлы. 1976. № 11. С. 20–22.

79.Шапкин В.П., Кузнецов А.В., Максимовский С. М. Теллурид кадмия. // М.: Наука. 1968. 97 с.

80.Ali S.T., Rao J.V., Varma K.S., Prakash T.L. Purification of Cadmium Up to 5N+ by Vacuum Distillation. // Bulletin of Materials Science. 2000. V. 25. № 6. P 479–481.

81.Черняев В.Н., Зернов В.Б., Поведская Л.Г., Ершова С.А. Клофач И.И. Исследование глубокой очистки кадмия и цинка ректификацией и зонной перекристаллизацией. // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 6. С. 1259–1266.

82.Горбань Е.П., Видюк В.Г., Елизаров А.И. Научн. тр. Гиредмета. // М.: Металлургия. 1980. Т. 96. С. 109–113.

83.Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Козин К.Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом ректификации. // Ж. прикл. химии. 1988. Т. 71. № 5. С. 729–735.

84.Пфанн В. Зонная плавка. // М.: Металлуриздат. 1960. 366 с.

85.Мочалов А.М. Получение кадмия высокой чистоты методом зонной плавки. // Тр. Алтайского горнометаллургического института АН Казахской ССР. 1960. Т. 9. С. 233–237.

86.Wernick J.H., Thomas E.E. Dislocation Ttch Pits in High-Purity Cadmium. // Trans. of the Metallurgical Society of AIME. 1960. V. 218. № 4. P.763–764.

87.Wedcalf W.E., Fahrig R.H. High – Pressure, High – Temperature Growth of Cadmium Sulfide Crystals. // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. № 12. P. 719–723.

88.Топтыго В.К., Михайлов В.А., Ванюков А.В. Автоматическая стабилизация длины расплавленной зоны в процессе зонной плавки. // Цв. металлы. 1971. № 3. С. 43–45.

89.Александров Б.Н., Веркин Б.И. Очистка электролитически чистого кадмия методами зонной перекристаллизации и вакуумной дистилляции. // ФММ. 1960. Т. 9. № 3. С. 362–365.

90.Потолоков Н.А., Федоров В.А. Глубокая очистка теллура и кадмия методами дистилляции и кристаллизации. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1212-1217.

91.Свойства элементов. Справочник. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. 1976. 600 с.

92.Грейвер Г.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. // М.: Металлургия. 1977. 296 с.

93.Борискин А.И., Еременко В.М., Лялько И.С., Брюханов А.С., Смиян О.Д., Быковский Ю. А. Аналитические и аппаратурные характеристики прибора ЭМАЛ-2. // Приборы и системы управления. 1983. №1. С. 26–29.

94.Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. // Екатеринбург: УрО РАН. 2006.

95.Ажажа В.М., Бобров Ю.П., Бовда А.М., Бовда В.А., Дмитренко А.Е., Лавриненко С.Д., Онищенко Л.В., Тортика А.С. Исследование газовой выделенности при нагреве в вакууме гидрированного сплава Nd-Fe-B. // ВАНТ. 2006. № 1(15), с.156 – 159.

96.Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. // Кишинев: Штиница. 1986. 256 с.

97.Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. // М.: Металлургия. 1969. 248 с.

98.Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. // М.: Изд-во АН СССР. 1961. 396 с.

99.Вигдорович В.Н., Шулешко Г.И., Кулиев А.А. Физико - химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. // М.: Наука. 1970. 141 с.

100. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. // М.: Высшая школа. 1974. 180 с.

101. Кравченко А.И. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примеси. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Ядерно - физические исследования (теория и эксперимент)». 1990. № 1(9). С. 29–30.
102. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. // Справ. изд. Челябинск. Metallurgy. Челябинское отделение. 1988. 320 с.
103. Ажажа Р.В., Кривуля С.С., Свиноренко А.П. Исследование сорбционных характеристик нераспыляемого геттера на основе сплава Zr-Fe. // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 2000. № 5(11). С. 19-21.
104. Ажажа В.М., Коцарь М.Л., Борисов М.И., и др. Технология получения геттерных порошков для глубокой очистки газов. // Высокочистые вещества. 1992. Вып. 4. С. 108-111.
105. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. // М.: Metallurgy. 1986. 344 с.
106. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. // М.: Metallurgy. 1988. 288 с.
107. Gale N.H., Stos-Gale Z.A. Bronze Age copper sources in the Mediterranean: a new approach. // Science. 1982. V. 216. P. 11-18.
108. Gale N.H., Stos-Gale Z.A. Lead and Silver in the Ancient Aegean. // Scientific American. 1981. V. 244. P. 176-192.
109. Danevich F.A., Kim S.K., Kim H.J., Kim Y.D., Kobychiev V.V., Kostezh A.B., Kropivnyansky B.N., Laubenstein M., Mokina V.M., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Nisi S., Poda D.V., Tretyak V.I., Voronov S.A.. Ancient Greek lead findings in Ukraine. // Nucl. Instrum. Methods. Sect. A. 2009. V. 603. № 3. P. 328-332.
110. Berglund M. and Wieser M.E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 397-410.
111. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы. // М.: Metallurgy. 1965. 170 с.

112. Реутова Н.П., Манегин С.Ю., Акименко В.Б., Пустовойт Ю.М., Столяров В.Л. Способ получения неиспаряемого геттера и геттер, полученный этим способом. // Патент РФ № 2118231, С1, С22С1/08, опубл. 27.08.1998.
113. Ажажа В.М., Картмазов Г.Н., Саенко Е.М., Сазонов В.Т. Получение чистого марганца методом сублимации. // IV республиканское совещание, 1970 г.: Материалы / Харьков. 1970. С.21-25.
114. Щербань А.П. Получение высокочистых металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов редких событий. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 2011. № 6(19). С. 3-10.
115. Tretyak V.I. et al. First results of the experiment to search for  $2\beta$  decay of  $^{106}\text{Cd}$  with  $^{106}\text{CdWO}_4$  crystal scintillator in coincidence with four crystals HPGe detector. // EPJ Web of Conference. 2014. V. 65. P. 01004.
116. Стоев П.И., Папиров И.И., Бутенко И.Н. Акустическая эмиссия чистого циркония при индентировании. // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2009. № 6. С. 36-41.
117. Papirov I.I., Stoev P.I., Pikalov A.I., Emlyaninova T.G. Study of acoustic emission during deformation of magnesium alloy. // East European Journal of Physics. 2015. V. 2. № 1. P. 63-70.
118. Папиров И.И., Иванцов В.И. Микропластичность и размерная стабильность бериллия. // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1998. № 6(72). С.121-125.
119. Чишко К.А. Дислокационные механизмы акустической эмиссии пластически деформируемых кристаллов. // Харьков: Препринт ФТИНТ АН УССР. 1977. 37 с.
120. Orowan E. A type of plastic deformation new in metals. // Nature.— 6 June 1942. V. 149. P. 643-647.



121. Бунина Н.А. Исследование пластической деформации металлов методом акустической эмиссии. // Л.:Издательство Ленинградского университета. 1990. 156 с.
122. Стрижало В.А., Добровольский Ю.В., Стрельченко В.А. Прочность и акустическая эмиссия материалов и элементов конструкций. // Киев: «Наукова думка». 1990. 232 с.
123. Грешников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия. // М.: «Изд-во стандартов». 1976. 272 с.
124. Tanaka H., Horiuchi R. Acoustic emission due to deformation twinning in titanium and Ti-6Al-4V alloy. // Scripta Metallurgica. 1975. V. 9. P. 777-780.
125. Sitdikov O., Kaibyshev R. Dynamic recrystallization in pure magnesium. // Institute for Metals Superplasticity Problems, Materials Transaction. 2001. V. 42. № 9. P. 1928-1937.
126. Плеханов В.Г. Изотопическая инженерия. // УФН. 2000. V. 170. P. 1245–1252.
127. Жернов А.П., Инюшкин А.В. Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статические атомные смещения в кристаллах. // УФН. 2001. V. 171. P. 827–854.
128. Жернов А.П., Инюшкин А.В. Кинетические коэффициенты в кристаллах с изотопическим беспорядком. // УФН. 2002. V. 172. P. 573–599.
129. Schnelle W. and Gmelin E. Heat capacity of germanium crystals with various isotopic composition // J. Phys. Cond. Matter. 2001. V. 13. №. 27. P. 6087.
130. Гусев А.В., Гибин А.М., Адрющенко И.А., Гавва В.А., Козырев Е.А. Теплоемкость высокочистого изотопно-обогащенного германия-76 в интервале 2-15 К // Физика Твердого Тела. 2015. Т. 57. № 9. С. 1868.
131. Бабушкина Н.А., Жернов А.П., Инюшкин А.В. Измерение электросопротивления изотопов лития при низких температурах // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1982. Т. 82. № 3. С. 793-801.

132. Панова Г.Х., Самойлов Б.Н. Влияние изотопного состава на электропроводность кадмия // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1968. Т. 53. № 5. С. 1539-1544.

133. Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Bukilic N., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., d'Angelo S., Degoda V.Ya., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Hyzhnyi Yu.A., Ildyakov S.V., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Kolesnyk O.S., Kovtun G.P., Kudovbenko V.M., de Laeter J.R., Mikhlin A.L., Nagorny S.S., Nedilko S.G., Nikolaiko A.S., Nisi S., Poda D.V., Podviyanyuk R.B., Polischuk O.G., Prosperi D., Shcherban A.P., Shcherbatskyi V.P., Shlegel V.N., Solopikhin D.A., Stenin Yu.G., Tretyak V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. Development of enriched  $^{106}\text{CdWO}_4$  crystal scintillators to search for double  $\beta$  decay processes in  $^{106}\text{Cd}$ . // Nucl. Instrum. Meth. A. 2010. V. 615. P. 301-306.

134. Ожогин В.И., Бабушкина Н.А., Белова Л.М., Жернов А.П., Халлер Ю., Ито К. Изотопический эффект для коэффициента теплового расширения германия. // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1999. Т. 115. № 1. С. 243-248.

135. Жернов А.П. Постоянная решетки и линейный коэффициент теплового расширения кристалла кремния. Влияние композиции изотопов // Физика Низких Температур. 2000. Т. 26. № 12. С. 1226-1235.

136. Klemens P.G. // Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1995. V. 68. P. 1113.

137. Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Cappella F., Caracciolo V., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., d'Angelo S., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Laubenstein M., Mokina V.M., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shlegel V.N., Stenin Yu.G., Suhonen J., Tretyak V.I., Vasiliev Ya.V. Search for double  $\beta$ -decay processes in  $^{106}\text{Cd}$  with the help of a  $^{106}\text{CdWO}_4$  crystal scintillator // Phys. Rev. 2012. V. C85. № 4. 044610. 12 p.

138. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. // М: «Металлургия». 1986. 480 с.

139. Папиров И.И. и др. Пластическая и сверхпластическая деформация бериллия. // Изд. Дом МИСиС. 2014. 208 с.

**ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Свиначенко А.П., Вирич В.Д., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И. Исследование процесса получения высокочистого цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). 2008. № 1. С. 20-23.
2. Ажажа В.М., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Высокочистые металлы для микро- и нанoeлектоники. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Декабрь 2008. № 6. Ч. 1. С. 33-37.
3. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators. // Functional materials. 2011. V. 18. № 1. P. 121-127.
4. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Зеленская В.И., Даневич Ф.А., Бойко Р.С., Нагорный С.С. Высокочистые материалы для разработки низкофоновых сцинтилляторов. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. Апрель 2011. №11. С. 45-50.
5. Boiko R.S., Virich V.D., Danevich F.A., Dovbush T.I., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Nisi S., Samchuk A.I., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P. Ultrapurification of Archaeological Lead. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. №. 6. P. 645–648.
6. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Cappella F., Caracciolo V., Chernyak D.M., Cerulli R., Danevich F.A., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychiev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Kudovbenko V.M., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Nisi S., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., D.A. Solopikhin, Stenin Yu.G., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. Low background detector with enriched  $^{116}\text{CdWO}_4$  crystal scintillators to search for double  $\beta$  decay of  $^{116}\text{Cd}$ . // Journal of Instrumentation (06). 2011. P08011. 24 p.

7. Poda D.V., Barabash A.S., Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Cappella F., Caracciolo V., Castellano S., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., d'Angelo S., Degoda V.Ya., Di Vacri M.L., Dossovitskiy A.E., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychiev V.V., Konovalov S.I., Kovtun G.P., Laubenstein M., Mikhlin A.L., Mokina V.M., Nikolaiko A.S., Nisi S., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shcherban A.P., Shlegel V.N., Solopikhin D.A., Tretyak V.I., Umatov V.I., Vasiliev Ya.V., Virich V.D. CdWO<sub>4</sub> crystal scintillators from enriched isotopes for double beta decay experiments. // *Radiation Measurements*. 2013. V. 56. P. 66-69.

8. Kondrik A.I., Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A. Influence of Zr-Fe getter filter on Cd and Zn deep refining of interstitial impurities. // *Problems of Atomic Science and Technology*. Ser.: Vacuum, pure materials, superconductors (20). 2014. № 1(89). P. 32-36.

9. Virich V.D., Gorbenko Yu.V., Kovtun G.P., Nagorny S.S., Potina T.S., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Refining ancient lead by vacuum distillation. // *East Eur. J. Phys.* 2016. V. 3. № 4. P. 60-65.

10. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженко Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2017. № 1-2. С. 55-60.

11. Papirov I.I., Stoev P.I., Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A., Rudycheva T.Yr. Study of plastic deformation of cadmium. // *East Eur. J. Phys.* 2017.V. 4. № 2. P. 66-77.

12. Bulatov A.S., Kovtun G.P., Klochko V.S., Korniets A.V., Solopikhin D.A., Shcherban A.P. Longitudinal ultrasound velocity and attenuation in isotopically enriched cadmium. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. V. 40. № 11. P. 1465–1473. DOI:10.15407/mfint.40.11.1465.

13. Папиоров И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П., Липовская Ю.С. Изучение влияния скорости нагружения на пластическую деформацию кадмия. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2019. V. 41. № 6. P. 805–816. DOI: 10.15407/mfint.41.06.0805.

14. Пат. 94547 України, МПК C22B 9/04, C22B 9/02, C21C 1/00, C21C 7/10, F27D 7/00. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі // Щербань О.П., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № а201007761, заявл. 21.06.2010, опубл. 10.05.2011, Бюл. №9.

15. Пат. 131214 України, МПК B22F 9/10. Пристрій для гранулювання легкоплавких металів // Щербань О.П., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихін Д.О. / Заяв. та патентовласник ННЦ ХФТІ НАНУ. № u201807055, заявл. 23.06.2018, опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1.

Список публікацій, які засвідчують **апробацію матеріалів дисертації**:

16. Бернабей Р., Вирич В.Д., Гринёв Б.В., Даневич Ф.А., Ковтун Г.П., Мокина В.М., Нагорная Л.Л., Нагорный С.С., Ниси С., Солопихин Д.А., Третьак В.И., Щербань А.П. Получение Cd и  $^{106}\text{Cd}$  высокой чистоты для сцинтилляторов  $\text{CdWO}_4$  и  $^{106}\text{CdWO}_4$ . // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 12 – 14 листопада 2008 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2008. С. 30, (доповідач).

17. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Glebovsky V.G. Production of high-purity metals. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 54-58, (участь в обговоренні).

18. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Glebovsky V.G. Purification of cadmium and lead for low-background scintillators. // 1st International Workshop «Radiopure Scintillators for EURECA», 9 - 10 September 2008.: Proceedings / INR NASU, Kyiv, 2008. P. 59-63, (доповідач).

19. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А. Получение высокочистых металлов для низкофоновых сцинтилляторов ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ ) $\text{WO}_4$ . // XIV конференция и VI школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 30 мая – 02 июня 2011

г.: Тезисы докладов / ИХВВ РАН, Н.Новгород, РФ, 2011. С. 10 (участь в обговоренні).

20. Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Разработка новых процессов глубокой очистки легкоплавких металлов. // II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Матеріали та технології», 16 – 18 листопада 2011 р.: Тези конференції / Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, 2011. С. 37, (доповідач).

21. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А. Глубокая очистка металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов. // Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15-18 сентября 2011 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2011. С. 16, (доповідач).

22. Солопихин Д.А., Ковтун Г.П., Щербань А.П. Получение высокочистых легкоплавких металлов для различного вида детекторов. // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 29 мая – 1 июня 2012 г.: Сборник материалов / ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 2012. С. 542-543, (заочно).

23. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А., Даневич Ф.А., Пода Д.В., Полищук О.Г., Третьяк В.И. Разработка и создание низкофоновых сцинтилляционных детекторов на основе высокочистых материалов. // XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 10 – 15 сентября 2012 г.: Труды / ННЦ ХФТИ, Алушта, Крым, 2012. С. 385-386, (участь в обговоренні).

24. Ковтун Г.П., Кондрик А.И., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Влияние геттерного фильтра Zr-Fe на глубокую очистку Cd и Zn от примесей внедрения. // 2-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 17 - 20 сентября 2013 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2013. С. 18, (доповідач).

25. Булатов А.С., Долженко В.Ф., Ключко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Акустические исследования изотопического эффекта в кадмии. // VV международная конференция "Актуальные проблемы прочности", 9-13 июня 2014 г.: Тезисы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2014. С. 145, (участь в обговоренні).

26. Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Папилов И.И., Рудычева Т.Ю., Солопихин Д.А., Стоев П.И., Щербань А.П. Динамический рост зерен в процессе деформации кадмия. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 22, (доповідач).

27. Папилов И.И., Стоев П.И., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Исследование динамического роста зерен кадмия методом акустической эмиссии. // 3-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 15 - 18 сентября 2015 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2015. С. 23, (доповідач).

28. Вирич В.Д., Горбенко Ю.В., Ковтун Г.П., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Рафинирование античного свинца дистилляцией в вакууме. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 23, (доповідач).

29. Щербань А.П., Ковтун Г.П., Горбенко Ю.В., Солопихин Д.А., Вирич В.Д., Пироженов Л.А. Получение высокочистых гранулированных металлов кадмия, цинка и свинца. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 11, (участь в обговоренні).

30. Булатов А.С., Ключко В.С., Ковтун Г.П., Корниец А.В., Солопихин Д.А., Спицына В.И., Щербань А.П. Обнаружение явления изотопического рассеяния продольного ультразвука в высокочистом кадмии. // 4-я Международная конференция "Высокочистые материалы: получение,



применения, свойства", 12 - 15 сентября 2017 г.: Материалы докладов / ННЦ ХФТИ, Харьков, 2017. С. 18, (участь в обговоренні).

31. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Gorbenko Yu.V. Production of high-purity metals for low-background scintillators. // III International Conference «Innovative technologies In science and education. European experience», 12 - 14 November 2019.: Proceedings / Amsterdam, Netherlands, 2019. P. 237-241, (заочно).