

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н.КАРАЗІНА

На правах рукопису

ЧЕРЕМСЬКИЙ Петро Григорович

УДК 621.785.3: 539.216.2

ПОРИ У КОНДЕНСАТАХ І КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМАХ

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2002

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Офіційні опоненти:

1. Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Неклюдов Іван Матвійович, Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру “Харківський фізико-технічний інститут”, директор.
2. Доктор фізико-математичних наук, професор Косевич Вадим Маркович, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, кафедра теоретичної та експериментальної фізики, завідувач кафедри.
3. Доктор хімічних наук, професор Шилов Валерій Васильович, Інститут хімії високомолекулярних сполук, відділ молекулярної фізики полімерів, завідувач відділу.

Провідна установа:

Інститут проблем матеріалознавства імені І.М.Францевича НАН України, відділ конструкційної кераміки і керметів, м. Київ.

Захист відбудеться 3 липня 2002 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.051.03 Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна за адресою 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К.Д.Синельникова.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Арківського національного університету ім. В.Н.Каразіна (61077 м. Харків, пл. Свободи, 4).

Автореферат розіслано 2 червня 2002 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

В.П.Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації і стан проблеми. Створення нових матеріалів, які застосовуються в різних галузях сучасного виробництва, значною мірою пов'язано з проблемою пористості, що істотно впливає на фізичні властивості та службові характеристики матеріалів, причому в одних випадках пористість є головним структурним параметром, що визначає функціональне призначення матеріалу, а в інших вона є небажаним чинником, вплив якого необхідно мінімізувати. Тому програмування характеристик пор, як і прогнозування їх стабільності при експлуатації в умовах багатофакторних зовнішніх дій потребує системних досліджень генези пористості, специфіки її різновидів, механізмів та кінетики розвитку в кристалічних і в аморфних тілах. Крім того, у зв'язку з величезним розмаїттям пористих систем відчувається необхідність узагальненого концептуального підходу до аналізу закономірностей формування і характеру еволюції різномірних пористих структур, а також вироблення універсального критерію описання їх морфології, термодинамічних та кінетичних характеристик. Зазначеній проблемі й присвячено дану роботу, що є наслідком узагальнення результатів цілеспрямованого вивчення процесів утворення і поведінки пор під дією зовнішніх чинників у конденсатах і композиційних матеріалах із застосуванням комплексу експериментальних методів, зокрема, "in situ"- досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі фізики металів і напівпровідників відповідно до планових завдань науково-дослідного відділу Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" (ХПІ), зокрема:

- "Дослідження впливу неметалевих включень на субструктуру та фізико-механічні властивості алюмінієвих конденсатів. Розробка методик і апаратури для визначення основних фізико-механічних характеристик металізованих полімерних плівкових матеріалів" (Постанова Ради Міністрів та Держкомітету РМ СРСР з науки і техніки і наказ Мінвузу УРСР №1/6022 від 04.06.1975 р., номер держреєстрації 75041711 від 19.06.75 р.).

- "Розробка методів визначення макро- та мікропористості у вакуумних покриттях" (тем. план ХПІ 1975-76 рр., номер держреєстрації 75041723 від 19.06.75 р.).

- "Розробка технології виготовлення стабільних селективно-поглинальних покриттів на основі алюмінію для створення сонячних нагрівачів" (Постанова ДК РМ СРСР з науки і техніки №245 від 13.06.80 р., тем. план ХПІ 1980-81 рр., номер держреєстрації 80065762 від 24.09.1980 р.).

- "Розробка фізичних основ застосування плівкових матеріалів у технічних умовах" (тем. план ХПІ 1982-85 рр., номер держреєстрації 0083569 від 01.05.1982 р.).

- "Розробка терморегулювальних покриттів із заданими характеристиками" (тем.план ХПІ 1986-90 рр., номер держреєстрації 123192 від 01.03.1986 р.).

- “Удосконалення існуючих і створення нових надтвердих композиційних матеріалів шляхом цілеспрямованого введення домішок при спіканні для керованої взаємодії їх з основним матеріалом” (Постанова Держкомітету з науки і техніки України №12 від 04.05.1992 р., реєстр. № КН5415 7.4.3.5).

- “Дослідження впливу чинників космічного простору на тверді тіла, плівки та прилади з метою створення стабільних функціональних та захисних покриттів для космічної техніки” (Координаційний план Міносвіти України, наказ №37 від 13.02.1997 р., номер держреєстрації 0197U001902, 1997-1999 р.).

- “Дослідження впливу чинників космічного простору на конструкційні та плівкові матеріали з метою створення стабільних функціональних покриттів для космічної техніки” (Координаційний план Міносвіти України, тем. план ХДПУ, затвердж. Міносвіти України 21.06.2000 р., наказ по ХДПУ №6-II від 04.01.2000 р., номер держреєстрації 0100U001674, 2000-2002 р.).

Достовірність наукових результатів забезпечено коректним застосуванням комплексу прецизійних методів дослідження, системної математичної обробки експериментальних даних, узгодженістю між результатами, одержаними автором та іншими відомими з літературних джерел дослідниками.

Мета й основні задачі дослідження. Метою даної роботи є розв’язання проблеми генези та еволюції пор у конденсатах і характерних композиційних системах при дії зовнішніх чинників і обґрунтування концепції розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей на основі принципів термодинаміки фазових станів та діаграмного представлення пористих систем. Досягнення поставленої мети передбачає розв’язання таких задач:

1. Розвинути експериментально-методичну базу для "in situ"- досліджень початкових стадій утворення і поведінки пор у вибраних об’єктах.

2. Пізнати генезу і дослідити закономірності процесів пороутворення у характерних аморфних і кристалічних конденсатах та композиційних системах у залежності від фізичних умов їх формування; встановити, за яких умов пористі структури набувають фрактальних ознак і як впливають ці умови на фрактальну розмірність пористих конденсатів та композиційних систем.

3. Дослідити еволюцію пористих структур у конденсатах і композиційних системах під дією зовнішніх чинників - газонасичення, ізотермічного нагрівання, тривалих теплозмін, опромінення та механічного навантаження; встановити визначальні чинники, що впливають на процеси пороутворення у космосі, і характер залежності від них характеристик пористості матеріалів, які використовуються в аерокосмічній та в інших галузях техніки.

4. На основі проведених досліджень обґрунтувати концепцію розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей із застосуванням принципів термодинаміки фазових перетворень у пористих системах та діаграмного їх представлення.

Об'єкт дослідження: конденсати *Ag, Al, Au, B, Be, C, Cu, Mg, Nb, Ni, Si, Ti, W, Al-Cu, Ni-Fe, Ni-SiO, Fe-SiO, Cu-Al₂O₃, SiO₂, PbS, EuS, CdTe, MnO₂* одержані термічним, електронно-променевим, індукційним та йонно-плазмовим випаруванням, піролітичні та електролітичні покриття, аморфні сплави *Fe-B, Fe-B-Sb, Fe-B-Ce, Fe-B-Nb, Fe-B-Si-C, Fe-Ni-P, Co-Fe-Ni-Si-B*, компактні структури на основі спечених порошків, пірографіт, синтетичні алмази, модельні матеріали на основі *Al* та *Be*.

Предмет дослідження: процеси пороутворення і еволюція пор у конденсатах та композиційних системах.

Методи дослідження: рентгенівське малокутове розсіяння (PMP), рентгенографія, ртутна порометрія, сорбційні, прецизійні пікнометричні й гідростатичні методи, світлова та електронна мікроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що уперше

1. Запропоновано і обґрунтовано концепцію розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей твердого тіла на основі принципів термодинаміки фазових станів та діаграмного представлення пористих систем.

2. Встановлено визначальні механізми конденсаційного пороутворення при формуванні аморфних, полікристалічних та монокристалічних структур і закономірності впливу на характеристики пористості плівок та покриттів різних матеріалів фізико-технологічних умов процесу конденсації - способу випарування, ступеня переохолодження, газового середовища, швидкості конденсації, кута падіння молекулярного потоку, типу підкладки.

3. Встановлено умови формування пористих конденсатів та композиційних систем із фрактальними ознаками і характерні фрактальні розмірності таких систем;

4. Досліджено морфологію локалізованих виділень вільного об'єму в аморфних сплавах і залежність їх концентрації та характеру розподілу від умов тверднення, складу навколишньої атмосфери і наявності легувальних домішок.

5. Досліджено закономірності та механізми процесів радіаційного пороутворення у конденсатах і визначено шляхи підвищення радіаційної стійкості покриттів.

6. Розвинуто наукові уявлення про кінетику і механізми початкових стадій процесів зміни пористих структур під дією зовнішніх чинників - газонасичення, ізотермічного нагріву, термоциклювання, ВУФ опромінення і навантаження.

7. Показано, що пористість енергоємних компактних структур на основі спечених порошків обумовлена переважно процесами газодифузійного пороутворення і визначається ступенем газонасиченості сировинних порошків.

8. Встановлено закономірності виникнення деформаційно-дифузійної пористості в результаті дифузійно активованих процесів базисного і призматичного ковзання при високотемпературній деформації монокристалів з анізотропним характером пластичної деформації та руйнування.

9. Досліджено вплив чинників відкритого космічного простору (ВКП) на процеси конденсаційного пороутворення і на еволюцію пористої структури конденсатів і композиційних систем при тривалому їх перебуванні у ВКП. Показано можливість моделювання поведінки пор в умовах ВКП шляхом прискорених наземних імітаційних випробувань.

Практичне значення отриманих результатів. Пізнання механізмів і закономірностей процесів пороутворення у конденсатах і характерних композиційних системах забезпечує можливість програмування необхідних характеристик пористості при створенні нових перспективних матеріалів із заданими властивостями. Зокрема, в результаті проведених досліджень

визначено фізико-технологічні параметри процесу виготовлення низькопористих захисних покриттів з малим коефіцієнтом газопроникності для використання в космічній техніці;

обґрунтовано оптимальні умови конденсації стабільних селективних терморегулювальних покриттів, що пройшли успішні випробування на орбітальній станції "Мир-1";

створено і захищено А.С. пористі катоди для високоемних електролітичних конденсаторів;

запропоновано і захищено А.С. сорбційні покриття у якості ефективних "молекулярних сит" при хроматографічному розділенні газових сумішей;

розроблено і захищено А.С. радіаційностійкі покриття для захисту конструкційних матеріалів від блістерінгу;

розроблено і запатентовано спосіб виготовлення стабільних і високоемних об'ємно-пористих анодів оксидно-напівпровідникових конденсаторів, перспективних для використання у наземних і космічних умовах.

Крім того, використання одержаних у роботі результатів дозволяє істотно підвищити зносостійкість покриттів, створити більш ефективні перетворювачі сонячної енергії, а встановлені загальні закономірності кінетики і механізмів змінення пористих структур під дією зовнішніх чинників, розглянуті принципи термодинаміки і діаграмного представлення пористих систем є основою фізичної моделі прогнозування поведінки пор при експлуатації матеріалів у екстремальних умовах, зокрема у відкритому космічному просторі.

У науково-методичному плані створення надвисоковакуумного рентгенівського малокутового дифрактометра з підвищеною роздільною здатністю для "in situ"- досліджень

відкриває якісно нові можливості експресних прецизійних малокутових зйомок і вивчення кінетики змінень локальних флуктуацій електронної густини у матеріалах при одночасній дії теплосмін (або ізотермічного нагріву), контрольованого газонасичення, ВУФ та іншого опромінення і зовнішнього навантаження.

Особистий внесок здобувача. Усі наведені в роботі результати одержані особисто автором самостійно, або при його участі як відповідального виконавця у керівництві дослідженнями, їх координації і безпосередньому здійсненні. Ним було сформульовано мету і задачі досліджень, створено експериментальну базу для здійснення рентгенівських малокутових "in situ"-досліджень, прецизійного визначення гідростатичної густини та рентгенівської густини за ослабленням монохроматичного рентгенівського випромінення, а також вимірювання питомої поверхні методом низькотемпературної десорбції аргону, виконано рентгеноструктурні, оптичні, адсорбційні дослідження та визначення густини зразків, безпосередньо здійснено обробку та інтерпретацію експериментальних результатів, розроблено концепцію розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей твердого тіла, принципи термодинаміки та діаграмного представлення пористих систем, узагальнено механізми процесів утворення і та еволюції пор в конденсатах і композиційних системах при дії зовнішніх чинників. Автор брав участь у дослідженні впливу пористості на фізичні властивості плівок і покриттів, був відповідальним виконавцем постановки космічних випробувань і досліджень впливу чинників ВКП на характеристики пористості конденсованих і конструкційних матеріалів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи було оприлюднено і обговорено на Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ, Донецьк, 1977 р.; Всесоюзній конференції "Радіаційні ефекти у твердих тілах", Ашхабад, 1978 р.; II Семінарі АН СРСР з аморфного магнетизму, Красноярськ, 1980 р., Всесоюзній науково-технічній конференції "Дослідження структури аморфних металічних сплавів", Москва, 1980 р.; Всесоюзній конференції "Шляхи використання сонячної енергії", Чорноголовка, 1981 р.; VIII Всесоюзній школі-семінарі "Нові магнітні матеріали для мікроелектроніки", Донецьк, 1982 р.; У Всесоюзній науково-технічній конференції "Фізика і техніка високого и надвисокого вакууму", Ленінград, 1985 р.; Всесоюзній науково-технічній конференції "Фізика и техніка матеріалів для магнітопроводів", Свердловськ, 1987 р.; 3-й Всесоюзній конференції "Проблеми дослідження структури аморфних металічних сплавів", Москва, 1988 р.; 12-му Європейському Кристалографічному Конгресі, Москва, 1989 р.; 3-й Всесоюзній конференції "Фізика окисних плівок", Петрозаводськ, 1991 р.; 4-th Europ. Conf. ECASIA'91, Budapest (Hungary), 1991 р.; Int. Conf. "Heat and Mass Transfer in Technological Processes", Jurmala (Latvia), 1991 р.; Семінарі Європейської Економічної Комісії ООН "Новые материалы и их применение в машиностроении", Київ, 1992; 5-th Europ. Conf. ECASIA'93, Catania (Itali), 1993 р.; Російській науково-технічній конференції з фізики діелектриків за міжнародної

участі “Діелектрики-93”, Санкт-Петербург, 1993 р.; 38-th International SAMPE Simp. and Exhibition “Advanced Materials: Performance Through Technology Insertion”, Anaheim, California (US), 1993 р.; Міжнародній науково-технічній конференції “Комп’ютер: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”, Харків-Мішкольц, 1994 р.; 6-th Europ. Conf. ECASIA`95, Montreaux, Switzerland, 1995 р.; 7-th Europ. Conf. ECASIA`97, Goteborg, Sweden, 1997 р.; 12 Між-народному Симпозіумі “Тонкі плівки в електроніці”, Харків, 2001 р.; 7-th Europ. Workshop on modern deweloments and application in microbeam analisis EMAS`2001, Tampere (Finland), 2001; 9-th Europ. Conf. ECASIA`01, Avignon (France), 2001;

Публікації. Усього за темою дисертації опубліковано 75 друкованих праць, у тому числі 3 монографії, 43 статті у фахових журналах, 1 препринт, 23 тези доповідей на наукових конференціях, 4 авторських свідоцтва і 1 патент.

Структура й обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, 8-ми розділів, висновків, списку використаних джерел (264 джерела). Вона містить 483 сторінки, включає 40 таблиць і 159 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначення мети і задач роботи, перераховано вивчені об’єкти досліджень та методи їх одержання і дослідження; вказано зв’язок роботи з науковими планами і програмами; сформульовано наукову новизну і практичну значимість одержаних результатів.

У першому розділі “Загальні уявлення про генезу і поведінку пор у твердому тілі” оглядово розглянуто сучасні уявлення про вільний об’єм та пористість матеріалів, морфологію і класифікації пор, поділ пористості за її генезою, способи локалізації фази “порожнечі” у твердому тілі в аморфному та кристалічному стані, роль пор як стоків для вакансій, характерні ознаки та механізми пороутворення, притаманні пористості при твердінні і кристалізації; дифузійно-вакансійному пороутворенню з урахуванням наявності атомів газу; деформаційній пористості, характерним її ознакам та механізмам утворення у пластичних та крихких матеріалах; пористості радіаційного походження; механізми пороутворення у конденсатах.

У другому розділі “Методика дослідження пористості” обґрунтовано вибір комплексу методів для дослідження внутрішньої, відкритої й загальної субмікро-, мікро- і макро-пористості твердих тіл, а саме, методи малокутового розсіяння рентгенівських променів, рентгеноструктурного аналізу, прецизійного вимірювання гідростатичної густини твердих тіл, визначення густини твердих тіл за ослабленням монохроматичного рентгенівського випромінення, низькотемпературної десорбції аргону, ртутної порометрії, маслоємності світлової та електронної мікроскопії. Розглянуто авторські розробки: надвисоковакуумного безмасляного малокутового рентгенівського

дифрактометра для “in situ” досліджень кінетики процесів пороутворення у матеріалах в умовах одночасної дії ізотермічного нагріву або теплосмін, газонасичення, ВУФ або іншого опромінення і зовнішнього навантаження при наявності мас-спектрометричного контролю складу атмосфери залишкових газів у робочому об’ємі; конструкцій високовакуумних колімаційних систем, розбірної рентгенівської трубки для м’якого випромінення, внутрішньовакуумного рентгенівського детектора, пристосування до аналітичних терезів і термоізолюваної системи на базі мікроаналітичних терезів для прецизійного визначення гідростатичної густини матеріалів.

У третьому розділі “Процеси конденсаційного пороутворення” викладено результати досліджень загальних закономірностей процесів пороутворення в аморфних, полікристалічних та епітаксійних конденсатах, одержаних методами термічного, електронно-променевого, індукційного та йонно-плазмового випарування, конденсацією в замкненому об’ємі, піролізом та електролітичними методами. Встановлено, що пори різної дисперсності є характерними структурними неоднорідностями конденсатів, формування структури яких безпосередньо пов’язано з пороутворення обумовленим, переважно, процесами газовиділення і газопоглинання, конкуренцією дифузійних і сорбційних процесів під час конденсації, співвідношенням ступеня переохолодження і швидкості осідання адатомів, орієнтувальною дією молекулярного потоку, структурним станом, хімічною активністю і топологією підкладки та відмінністю її теплової дилатації від конденсату.

Встановлено, що дефект густини аморфних конденсатів обумовлений, головним чином, наявністю локалізованих виділень “вільного об’єму” у вигляді локальних областей зниженої густини (ОЗГ), переважно субмікро- та мікропор. Орієнтована пористість є наслідком спрямованої конденсації і формування стовпчастої структури. Ступінь анізотрії, об’ємна концентрація і дисперсність пор в аморфних конденсатах значно вищі, ніж у полікристалічних. Зменшення швидкості конденсації, а також імплантування йонів водню у процесі росту аморфних плівок призводить до утворення розгалуженої мережі анізотричних пор, що не мають переважної орієнтації. Це відбувається в результаті створення більш сприятливих умов для дифузійних процесів і взаємодії конденсованих атомів, що розстроюють орієнтоване за молекулярним потоком формування елементів структури і пов’язану з цим орієнтовану локалізацію “вільного об’єму” при посиленні ролі механізмів газодифузійного пороутворення. Імплантація протонів поряд із ефектами гідрогенізації (компенсація обірваних зв’язків) породжує радіаційні дефекти, що ініціюють пороутворення. З підвищенням парціального тиску водню зростає дисперсність субмікропор і зменшується ступінь їх анізотрії.

Пористість аморфних електролітичних плівок обумовлена процесами газопоглинання і газовиділення при електролізі. Субмікро- і мікропори мають видовжену по товщині плівки форму, але стиснену в площині плівки уздовж напрямку, паралельного поверхні робочого електроліту. Така

форма обумовлена безперервним виділенням у процесі росту плівки газових бульбашок паралельно поверхні вертикально зануреного в електроліт зразка.

У полікристалічних плівках, конденсованих із молекулярного потоку, форма пор та їх орієнтація визначається формою елементів структури. Автором встановлено, що основними чинниками, які сприяють процесам конденсаційного пороутворення завдяки зниженню міграційної здатності адатомів є значне переохолодження, висока швидкість конденсації, похиле падіння молекулярного потоку, погане очищення підкладки, її шорсткість та хімічна активність, більш низький коефіцієнт лінійного розширення і значно менший парціальний коефіцієнт гетеродифузії у порівнянні з конденсатом, низький вакуум, наявність агресивних газів і пари масел у навколишній атмосфері, тигельне випарування. Вторинні термоактивовані процеси у післяконденсаційний період можуть породжувати структурну неоднорідність конденсатів по товщині й утворення пор з орієнтацією, відмінною від початкової. Найбільш ефективним засобом стимулювання пороутворювальних процесів і стабілізації у плівках переважно відкритих пор розміром від 1 нм до десятків мікрометрів є сполучення об'ємної конденсації з конденсацією із молекулярного потоку при врахуванні вище зазначених чинників. Для таких плівок характерні різко виражені полімодальність у розподілі відкритих і внутрішніх пор, розмаїтість їх форми за відсутності переважальної орієнтації.

Введення у полікристалічні конденсати дисперснозміцнювальних домішок значно стимулює процеси утворення дрібних орієнтованих субмікропор, головним чином, на границях між елементами структури. Частково розчинні у матриці домішки, у порівнянні з нерозчинними, сприяють укрупненню елементів структури і субмікропор, але підвищення температури конденсації веде до зменшення виявлених відмінностей.

При формуванні полікристалічних йонно-плазмових конденсатів в умовах дії термічного, хімічного і радіаційного чинників, процеси пороутворення є найбільш чутливими до складу атмосфери і робочого тиску газів, а також до сумарного струму заряджених часток. Інтенсивність процесів пороутворення значно зростає при збільшенні робочого тиску газів, коли формується розгалужена полімодальна пориста структура без вираженої орієнтації пор, дещо подібна до структури плівок, утвореної в результаті сполучення конденсації з молекулярного потоку із об'ємною конденсацією. Зниження робочого тиску газів і збільшення сумарного струму заряджених часток призводить до різкого зменшення об'ємної концентрації та дисперсності утворюваних пор і набуття ними орієнтації, обумовленої формуванням стовпчастої структури конденсату. Внаслідок дії хімічного чинника на внутрішніх поверхнях розділу покриттів утворюються оксиди, що частково заповнюють пори різної дисперсності. Роль радіаційного чинника визначається умовами, при яких відбувається бомбардування нарощуваного покриття атомами інертного газу робочої атмосфери.

Пористість як характерна ознака піролітичних плівок, одержаних шляхом хімічних перетворень речовини при нагріванні без доступу повітря, обумовлена, головним чином, процесами газовиділення. Гази, що екстрагуються у процесі піролізу, розуцільнюють структуру нарощуваних плівок, частково виходячи назовні й залишаючи після себе відкриті пори (структура віднімання), частково заповнюючи внутрішні пори ростового походження, а частково утворюючи газові пухирці зі значним внутрішнім тиском. Для таких плівок властивий розвинений рельєф поверхні, обумовлений лабіринтним і кратероподібним виглядом пор.

У плівках, епітаксійно вирощуваних при конденсації з молекулярного потоку на сколи монокристалів у “відкритому” вакуумі, процеси пороутворення обумовлені структурним станом конденсату. У текстурованих полікристалах, що ростуть при низьких температурах конденсації, орієнтація пор співпадає з напрямом переважальної кристалографічної орієнтації. З підвищенням температури і утворенням монокристалу пори набувають огранення площинами спайності з мінімальною поверхневою енергією (“від’ємні кристали”), а їх концентрація значно зменшується разом із вдосконаленням монокристалічного конденсату. Внаслідок пластичної деформації епітаксійного шару при охолодженні від високих $T_{\text{п}}$ під дією стискувальних термічних макронапружень, що виникають у плівці внаслідок різниці коефіцієнтів лінійного розширення підкладки і конденсату, відбувається деформування й подрібнення “від’ємних кристалів” із додатковим ограненням їх площинами спайності.

Наближення до умов термодинамічної рівноваги при конденсації у квазізамкнутому об’ємі дає можливість істотно зменшити пористість епітаксійних плівок разом із укрупненням субмікропор, об’ємна концентрація яких, на відміну від дисперсності, надзвичайно чутлива до складу газового оточення у процесі конденсації. Переважання у робочій атмосфері газу з високою міграційною здатністю атомів (H_2) сприяє мінімізації пористості конденсатів, що посилюється при конденсації у присутності інертного газу

(Ar). Окислювальна атмосфера створює умови для найбільш інтенсивного пороутворення при максимальній концентрації дрібних ($\square 15$ нм) субмікропор. Збіднення конденсату легколетким компонентом, що входить до його хімічного складу, гальмує процеси конденсаційного пороутворення. Встановлені закономірності є основою для програмованого одержання конденсованих систем з необхідними характеристиками пористості.

У четвертому розділі “Термічна стабільність пористості конденсатів” розглянуто результати дослідження термічної чутливості і закономірностей поведінки пор під дією тривалого післяконденсаційного нагріву і теплзмін для побудови фізичної моделі прогнозування термічної стабільності плівок і покриттів у різному фазово-структурному стані.

Внаслідок процесів структурної релаксації при ізотермічному нагріві аморфних конденсатів відбувається їх ущільнення за рахунок зменшення локалізованого у вигляді ОЗГ “вільного об’єму”,

що супроводжується слабкою екзотермічною реакцією, обумовленою зниженням густини некомпенсованих зв'язків при температурах нижче температури кристалізації. Цей процес значною мірою визначається ступенем початкової газонасиченості конденсатів. Збільшення концентрації імплантованого газу активізує локалізацію “вільного об'єму”, сприяючи стабілізації пористої структури при нагріванні аморфних плівок.

Нагрів полікристалічних плівок ініціює процеси коалесценції надлишкових вакансій і еволюції пор конденсаційного походження. Термічна стійкість конденсатів значно зростає внаслідок стабілізуючого впливу домішок, що потрапляють у плівку при її формуванні. Змінення пористої структури конденсатів при ізохрональному та ізотермічному нагріві характеризується стадійністю: спочатку відбувається коалесценція субмікропор при незмінному рівні загальної пористості, а з підвищенням температури і тривалості відпалу спостерігається ущільнення конденсатів унаслідок заліковування пор.

Величина ефективної енергії активації змінення загальної пористості, обчислена шляхом побудови кінетичних кривих за даними ізохронно-ізотермічного відпалу незабруднених сторонніми домішками конденсатів, наближається до енергії активації граничної самодифузії. Рекристалізація плівок супроводжується прискоренням процесу заліковування субмікропор унаслідок переміщення міжзеренних границь, що “вимітають” внутрішньозеренні субмікропори, які частково коалесціюють і зосереджуються переважно на міжкристалічних границях у місцях потрійних стиків зерен, набуваючи високої термічної стабільності.

Стабілізуючий вплив на пористість полікристалічних плівок розчинних домішок проявляється у підвищенні температури початку процесів коалесценції й спікання субмікропор та в уповільненні цих процесів. Нерозчинні та малорозчинні дисперсні виділення у полікристалічних конденсатах перешкоджають процесам спікання субмікропор і сприяють розвитку пористості при нагріванні через наявність у дисперснозміцнених плівках високої концентрації надлишкових вакансій, захоплених молекулярним потоком і численними пастками під час формування структури конденсату, а також субмікропор, утворених поблизу дисперсних виділень. Що вище об'ємна концентрація дисперсних часточок, то більш широким і неоднорідним стає розподіл субмікропор у результаті нагрівання і повільніша швидкість їх росту, енергія активації якого наближається до енергії активації об'ємної самодифузії.

Внаслідок конкуренції кінетичних і термодинамічних чинників при рості або заліковуванні пор виявляється також тенденція до зміни їх конфігурації. У текстурованих полікристалічних і монокристалічних конденсатах інтенсивність перетворення форми пор істотно зростає при посиленні термічної активації. В результаті термічно активованого вдосконалення структури (укрупнення областей когерентного розсіяння) видовжені й переважно орієнтовані зернограничні

пори з ознаками кристалографічного огранення у текстурованому полікристалі набувають більш рівноосної форми.

У монокристалічних конденсатах спостерігається подібна тенденція. Орієнтовані у напрямі росту монокристалу і огранені базисними площинами пори у формі паралелепіпедів стають більш рівноосними при зменшенні густини дислокацій і ступеня мозаїчності кристалу. При цьому що крупнішими стають області когерентного розсіяння і більш помітно зменщується густина дислокацій, то більш рівноосну форму набувають пори і меншою залишається їх об'ємна концентрація. Ця закономірність справедлива як за провідної ролі зернограничної дифузії для полікристалів з орієнтованими стовпчастими елементами структури, так і при домінуванні об'ємної дифузії у монокристалі.

У монокристалічних епітаксійних конденсатах термічно активоване заліковування субмікропор відбувається менш інтенсивно, ніж у полікристалічних плівках того самого хімічного складу, і контролюється конкуренцією механізмів об'ємної та поверхневої дифузії залежно від товщини і ступеня структурної досконалості конденсату. Що товща і структурно досконаліша плівка, то відчутніша роль об'ємної дифузії у заліковуванні пор.

На прикладі конденсатів сульфїду свинцю показано, як за наявності пор нагрів інтенсифікує не лише дифузійну, але й хімічну взаємодію у твердому тілі. Утворювані у цих конденсатах додаткові джерела і стоки вакансій мають хімічну природу, і їх дія локалізована на вільній поверхні та внутрішніх поверхнях розділу. Насамперед це стосується термоактивованих реакцій окислення, які є потужним чинником поповнення ґратки залишковими вакансіями коли кінетика окислення визначається дифузією йона металу у дефектній ґратці оксиду. Вакансійне перенасичення при цьому пропорційно відношенню коефіцієнтів гетеродифузії і самодифузії. Очевидно, при нагріві, що викликає окислення монокристалічних конденсатів PbS , кисень навколишнього середовища діє як насос, "витягуючи" з монокристалу PbS атоми свинцю (або йони Pb^{++}), які взаємодіють із "зустрічними" атомами кисню або йонами O^{++} і утворюють окисний шар поверх плівки PbS . Водночас надлишкові вакансії, утворювані у вузлах підґратки Pb , прискорюють процеси "зустрічної" дифузії $Pb \rightarrow O$. Зазначена модель "насосу" може бути узагальнена і на багато інших плівкових систем із урахуванням типу взаємодії плівок з навколишнім середовищем при наявності в ньому агресивних, нейтральних і відштовхувальних щодо матеріалу плівки компонентів.

Пороутворення в плівках при термоциклічній обробці (ТЦО) у порівнянні з масивним станом має свої особливості внаслідок значної ролі зовнішньої поверхні як потужного стоку для вакансій. Основним чинником, відповідальним за пороутворення в ізотропних щодо коефіцієнтів α^T лінійного розширення матеріалах, є наявність домішок, особливо, газів. Якщо при нагріві плівок у невідділеному від підкладок стані виникають термпружні напруження σ розтягу, то вони

гальмують розвиток процесів коалесценції і спікання пор, причому тим більше, чим вище досконалість початкової структури конденсатів, як це спостерігається, зокрема, при ТЦО (-196 ↔ 250°C) плівок *Ni* на *Al*. Вакансії, що гартуються у напівциклі охолодження, при нагріванні частково коалесціюють. Унаслідок різниці термічної дилатації *Ni* ($\alpha^T = 13,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) і *Al* ($\alpha^T = 22,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) у плівках виникають розтягувальні напруження (до 60,9,81 МПа) при зазначеному нагріві, що сприяють конденсації вакансій у субмікропори, оскільки об'єм пори перевищує суму об'ємів вакансій, з яких вона утворилась, а збільшення питомого об'єму знижує ці напруження. Стискувальні напруження, що виникають при охолодженні, гальмують конденсацію надлишкових вакансій. Тому ТЦО невідділених від підкладки плівок сприяє пороутворенню, що конкурує з процесом спікання пор. За відсутності \square (а також у вільних плівках) мале число теплосмін, як й ізотермічний нагрів, стимулює коалесценцію субмікропор при незмінній густині конденсату. З нарощування числа циклів поряд з коалесценцією розвиваються процеси спікання мікро- та макропор, що ведуть до ущільнення плівок. Інший характер поведінки пор при ТЦО вільних від підкладки конденсатів, слабо анізотропних щодо α^T металів, наприклад, магнію, де $\alpha^T_{[001]} = 27 \cdot 10^{-6}$, а $\alpha^T_{[100]} = 25 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Згідно з оцінкою $\sigma_{max} = (\alpha^T_{max} - \alpha^T_{min})\Delta T / [(1/E_{min}) + (1/E_{max})]$, де α^T_{max} і α^T_{min} - коефіцієнти лінійного розширення; E_{max} і E_{min} - модулі нормальної пружності у різних напрямках; ΔT - діапазон температурних коливань. Порівняно з *Ni*, навіть при більш м'яких за амплітудою (20 ↔ 150°C) теплосмінах, незважаючи на низький рівень σ , унаслідок малого ступеня анізотропії α^T , температурний інтервал, необхідний для досягнення критичного сколювального напруження у несприятливо орієнтованих зернах і здійснення в них пластичної деформації, складає всього 45°, тобто утричі менше виристаної теплосміни. Тому в окремих мікрооб'ємах розвиваються лінії ковзання, проковзування, взаємні зміщення зерен і внаслідок цього - процеси пороутворення в зернограничних областях, що інтенсифікуються з нарощенням числа теплосмін.

На відміну від ізотермічного нагріву, при ТЦО здійснюються два конкурентних процеси - генерування деформаційно-дифузійних субмікропор і заліковування пор конденсаційного походження, в результаті чого, на перших стадіях переважають процеси стимульованого ТЦО заліковування пор, а на наступних стадіях - процеси їх розвитку. Причому нетривалий термоциклічний нагрів є більш ефективним для заліковування пор, ніж ізотермічний однакової сумарної тривалості. Подібний вплив справляє малоциклова ТЦО і на ступінь досконалості структури, а також на окремі міцнісні характеристики, зокрема, на опір повзучості.

У п'ятому розділі "Розвиток радіаційної пористості в конденсатах" висвітлено особливості зазначених процесів у конденсованих системах як двовимірних і структурно відмінних від

масивних об'єктів металургійного походження, а також можливості підвищення радіаційної стійкості плівок і покриттів. Виявлено, що пори радіаційного походження, можуть виникати навіть при кімнатній температурі у металічних плівках (Al) при низькоенергетичному ($E_{опр} \leq E_d$, E_d - енергія порога зміщення) ВУФ-опроміненні шляхом стимуляції дифузійних процесів унаслідок активізації атомів і взаємодії з адсорбованими під час конденсації газами. Активізації дифузійних процесів при цьому може також сприяти збагачення ґратки вакансіями внаслідок ВУФ-стимульованого окислення зразків.

Результати досліджень свідчать, що опромінення конденсатів частками, які здатні зміщувати атоми з вузлів кристалічної ґратки, генеруючи при цьому вакансії та власні міжвузольні атоми, викликає в присутності атомів газу інтенсивне пороутворення. Початкові стадії процесів утворення субмікропор радіаційного походження, зародками яких є переважно крупні гелій-вакансійні ($He_m v$ та $He_m v_n$, $n > m \gg 1$) комплекси, утворювані при взаємодії атомів імплантованого гелію з вакансіями, а також із субмікропорами конденсаційного походження, виявлено в опромінюваних гелієм (20 кеВ, 10^{17} м^{-2}) епітаксійних плівках нікелю.

В умовах низької рухливості вакансій одним із основних механізмів низькотемпературного зародження радіаційних пор, очевидно, є захоплення атомів газу пастками і колекторами (вакансійними і газовакансійними комплексами, домішковими атомами, границями між елементами структури, субмікропорами).

Найбільш інтенсивно процеси радіаційного пороутворення відбуваються у наймеш забруднених домішками конденсатах. Збільшення флюенсу призводить до зростання кількості й ступеня дисперсності утворюваних субмікропор. Поряд із пороутворенням високоенергетичне гелієве і протонне опромінення стимулює процеси повернення і рекристалізації у конденсатах хімічно чистих металів, а також процеси кристалізації аморфних плівок. Наявність атомів газу в матеріалі мішені є однією з найістотніших умов зародження і росту радіаційних пор.

Автором встановлено, що одним із найефективніших способів одержання радіаційностійких покриттів є рівномірний розподіл в конденсаті нерозчинних дисперсних включень, що відіграють роль геттерів, у поєднанні зі стовпчастими елементами структури, поперечний розмір яких менше за розмір критичного зародка газового міхурця при спонтанній коалесценції, завдяки чому забезпечується постійне відведення накопичуваного при опроміненні газу з об'єму конденсату. Такі покриття, можуть використовуватись для захисту від блістерингу першої стінки та інших опромінюваних поверхонь атомних реакторів.

У шостому розділі “Фаза “порожнечі” у композиційних системах” розглянуто закономірності й характерні механізми процесів пороутворення в різних за походженням композиційних системах.

Так, вільний об'єм в аморфних сплавах (стрічках) на основі *Fe-B*, одержаних шляхом різкого переохолодження (металеві стекла), локалізується при твердненні у вигляді полідисперсних субмікро- і мікрообластей зниженої густини (ОЗГ), що мають сплюснуту удовж нормалі до стрічки чечевицеподібну форму і в площині стрічки орієнтовані своїм більшим розміром уздовж фронту твердіння сплаву на поверхні охолоджуваного диска. Домішки поверхневоактивних елементів (*Sb*, *Se*) сприяють укрупненню, зменшенню анізотрії ОЗГ й активізації пороутворення. При зниженні зовнішнього тиску значно полегшуються процеси газовиділення і кавітаційного пороутворення під час тверднення розплаву на охолоджуваній поверхні. Вібрація охолоджувальної поверхні призводить до неоднорідного розподілу ОЗГ. За наявності на стрічках хвилеподібного рельєфу, обумовленого частотою вібрації охолоджувального диску, анізотрію ОЗГ зосереджені, головним чином, у гребенях (смугах підвищеної шорсткості, що періодично чергуються з розташованими у западинах менш пористими гладенькими ділянками) макрорельєфу. Одночасне підвищення температури розплаву і швидкості його охолодження призводить до значного зростання локалізованого вільного об'єму, обумовленого мікроусадкою та процесами газовиділення і газопоглинання. Тенденція переважального зародження нових (а не укрупнення початкових) ОЗГ посилюється при ущільненні аморфних сплавів. Зі збільшенням локалізованого вільного об'єму чутливість аморфних сплавів до ТЦО знижується у зв'язку зі створенням сприятливих умов для процесів структурної релаксації на ранніх етапах ТЦО. Газонасиченість аморфних сплавів посилює їх схильність до розущільнення при ТЦО. Надлишковий вільний об'єм знижує дилатаційний ефект при газонасиченні аморфних сплавів.

Встановлено, що формування шарів пірографіту при його осадженні з газової фази нерозривно пов'язано з утворенням орієнтованої пористої структури, а фаза "порожнечі" є невід'ємною частиною просторової шарової структурної організації пірографіту.

Висока енергоємність компактних структур (КС), одержуваних вакуумним спіканням металевих порошоків, обумовлена значною їх питомою поверхнею, внаслідок створення сприятливих умов для процесів газовакансійного пороутворення. На прикладі порошоків ніобію показано, як попереднє гідрування порошоків стимулює процеси пороутворення при спіканні КС. Азотування спечених КС стабілізує відкриту лабіринтну пористу структуру, запобігаючи закупорюванню відкритих пор продуктами взаємодії спечених порошків із газовою фазою.

При формуванні внутрішньої мережі дезорієнтованих субмікро-, мікро- та макропор композиційні та конденсовані пористі системи можуть набувати фрактальних ознак, які ефективно виявляються методом РМР. Завдяки його застосуванню визначено фрактальні характеристики різномірних пористих структур і встановлено, що фрактальна розмірність, яка характеризує внутрішню шорсткість таких систем, обумовлена ступенем розгалуженості лабіринтної пористої структури, залежно від умов її формування.

Дефект густини порошоків синтетичних алмазів обумовлений виникненням внутрішніх субмікропор деформаційно-дифузійного походження і мікротріщин, що виникають переважно в областях стикування елементів структури, внаслідок різниці коефіцієнтів теплового розширення алмазу і локальних сегрегацій металу-каталізатора. Пористість, що розвивається в результаті нагріву порошоків, зростає зі зниженням їх міцності у ненагрітому стані.

У матеріалах, для яких є типовим анізотропний характер пластичної деформації і руйнування, зокрема, в монокристалах берилію при високотемпературній (понад 700-800°С) деформації шляхом базисного і призматичного ковзання виникають субмікро- і мікропори деформаційного походження, що ростуть лише уздовж площин спайності монокристалу, будучи зародками мікротріщин при взаємодії з рухливими дислокаціями, які виникають під дією зовнішнього навантаження. Деформування полікристалів берилію технічної чистоти в режимі надпластичної течії викликає деформаційно-дифузійне пороутворення водночас із супутніми процесами розпаду пересичених твердих розчинів. При низькошвидкісному ($\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) деформуванні монокристалів в режимі базисного ковзання в одиниці об'єму виникає втричі більше субмікропор, ніж у результаті деформування в режимі призматичного ковзання. Короткочасна холодна деформація на вигин монокристалів берилію високої чистоти призводить до виникнення дрібних

(< 10 нм упоперек) пластинчастих субмікронесуцільностей суто деформаційного походження, орієнтованих уздовж базисних площин. Збільшення ступеня деформації значно інтенсифікує процеси зародження і росту субмікронесуцільностей, утворення тріщин і руйнування зразка при $\epsilon > 55\%$.

У сьомому розділі “Вплив космічного простору на пористість плівкових та конструкційних матеріалів” подано характеристику основних чинників відкритого космічного простору (ВКП), здатних викликати поверхневі і об'ємно-структурні змінення у матеріалах. Розглянуто результати порівняльних досліджень фазово-структурних неоднорідностей у металічних плівках, конденсованих у космічних і наземних умовах, об'ємно-структурних змінень у конденсатах і конструкційних матеріалах при тривалому їх перебуванні у ВКП, а також при моделюванні космічних умов ВУФ опромінення, ТЦО і насичення воднем при імітаційних наземних випробуваннях.

У восьмому розділі “Фазовий стан і принципи термодинаміки пористих систем” подано обґрунтування запропонованої концепції розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей твердого тіла з урахуванням особливостей фазового стану пористих систем, незалежно від їх генези та структурних особливостей. У відсутності газу пористу однокомпонентну систему зручно розглядати у загальному випадку як *псевдодвокомпонентну двофазну систему*, де другим, а точніше, квазікомпонентом є вакансії. Такий квазікомпонент може частково розчинятися у

твердій матриці у вигляді надлишкових вакансій, утворюючи тверді α -розчини, і, частково, виділятися як друга π - фаза у формі макро-, мікро- та субмікропор. Отже, пористе тіло є реальною нерівноважною гетерогенною ($\mu + \pi$) - системою, що складається з двох фаз: твердої матриці μ і сукупності вкраплених у неї взаємодіючих між собою і з матрицею макро-, мікро- та субмікропор – фази “порожнечі” π .

У вузлах кристалічної ґратки, утвореної основним компонентом M може бути частково розчинений інший компонент, тобто квазикомпонент “порожнечі” Π у вигляді вакансій – нейтральних чи заряджених (якщо мова йде про структуру складних комплексів з вираженим іонним зв'язком) “атомів порожнечі”. Квазикомпонент Π , таким чином, у гетерогенній пористій системі може не тільки знаходитися у вигляді сукупності великих і дрібних пор, але й утворювати з пересиченими твердими розчинами псевдодвокомпонентні тверді фази μ - типу заміщення. Отже, квазикомпонент Π знаходиться або у вигляді ізольованої квазикомпонентної фази (пор), або як розбавлений квазидво-компонентний твердий M - ν (M - Π) - розчин (M - матричний атом, ν - вакансія або “атом порожнечі”), або водночас у тому й у іншому вигляді. При цьому процес пороутворення у пересичених вакансіями твердих розчинах може розглядатися як свого роду фазовий (внутрішньофазовий) перехід. Такий підхід до пористих тіл як до псевдобінарних M - Π - систем дозволяє використовувати існуючий математичний апарат термодинамічної та кінетичної теорій нормальних двокомпонентних сплавів типу M - A , де A - другий реальний компонент (метал, неметал, напівметал і ін.). У зв'язку з цим набуває важливості термодинамічний і кінетичний розгляд характеру взаємодії між квазикомпонентом π і точковими, лінійними й об'ємними структурними недосконалощами, а також поверхнею твердого тіла з урахуванням високого ступеня неоднорідності як власне двофазної ($\mu + \pi$) системи, так і її μ - фази, що містить широкий спектр концентрацій точкових недосконалостей у межах одного зерна, кристаліта чи блоку.

Подібність квазикомпонента Π “порожнечі” у псевдодвокомпонентній M - Π системі до звичайного компонента A у нормальній бінарній M - A системі полягає в тому, що

а) квазикомпонент може утворювати насичені і пересичені тверді розчини μ у кристалічній ґратці M з термодинамічним потенціалом $G = U - TS + PV$, що може бути представлений як

$$G = U_0 + N_m^n U_{I\nu} - kT\{(N_m + N_m^\nu)[\ln(N_m + N_m^\nu) - 1] - N_m(\ln N_m - 1) - N_m^\nu(\ln N_m^\nu - 1)\} + (N_m \Omega_m + N_m^\nu \Omega_\nu)P,$$

де U_0 – внутрішня енергія кристала без вакансій; $U_{I\nu}$ – надлишкова внутрішня енергія, пов'язана з моновакансією; N_m і N_m^ν – число атомів і вакансій у ґратці відповідно. При цьому період a ґратки зменшується приблизно за правилом Вегарда, аналогічно твердим розчинам M - A , якщо $r_A < r_m$, коли залежність $a(x)$ – лінійна (x – концентрація компонента A в твердому розчині). Насиченим

розчинам відповідає рівноважна концентрація c_V^0 вакансій, а пересиченим - “надлишкові” концентрації $c_V^* = x - c_V^0$ вакансій.

б) пересичений твердий розчин μ ($M-II$) піддається процесам розпаду природного чи штучного старіння аналогічно пересиченим твердим розчинам $M-A$. При цьому утворюються виділення фази “порожнечі” (починаючи від високодисперсних “часточок” і закінчуючи великими “макрочастинками”) у вигляді вакансійних комплексів, субмікро-, мікро- і макропор;

в) термодинаміка і кінетика зазначених станів і процесів для $M-II$ і $M-A$ систем мають також досить повну аналогію. Тут можуть брати участь у розгляді такі фізичні величини, як енергія зв'язку $M-v$, коефіцієнти об'ємної, поверхневої і граничної дифузії, але при цьому гетеродифузія замінюється самодифузією.

Відмінності між $M-II$ і $M-A$ системами полягають у тому, що

а) атоми квазікомпонента “порожнечі” (вакансії) не мають маси. Для компонента A існує закон збереження маси, тоді як для квазікомпонента II такого закону немає: порожнечі можуть зникати або зароджуватися безпосередньо при формуванні структури твердого тіла. Завдяки цьому й виникають особливі процеси, що не мають місця у нормальних двокомпонентних $M-A$ - системах. Наприклад, у $M-II$ - системах можливі процеси анігіляції вакансій і пор, а також спікання пор за дифузійними механізмами;

б) у дійсності, крім “газу вакансій”, пористі тіла, як правило, містять домішки різних газів, що фактично є також компонентами системи. І саме завдяки наявності навіть незначної (менше 10^{-6} ат.%) кількості газу в твердому тілі стимулюються процеси пороутворення. Тому більш коректно розглядати не двокомпонентні $M-II$ - системи, а принаймні трикомпонентні $M-II-G$ - двофазні системи з огляду на газоподібний (G) компонент, що також може утворювати розчини. Якщо ж матриця складається з атомів n різних елементів, то необхідно розглядати $(n + 2)$ - компонентні двофазні системи.

У системі, де пори як друга фаза із загальним об'ємом V_n рівномірно розподілені по об'єму V_m матриці M , що являє собою однорідну тверду фазу, так що загальний об'єм усієї системи складає $V = V_m + V_n$, при наявності газу G як третього компонента можливе утворення трьох розчинів: вакансій у матриці ($M-II$); газу в матриці ($M-G$); газу в порах ($II-G$), включаючи пару атомів матриці. Відповідно до правила фаз, ця $M-II-G$ - система має три ступені свободи, з якими можуть змінюватися, наприклад, об'єм, ентропія і концентрація компонентів у кожній із фаз. Якщо матриця складається з атомів одного сорту, а N_m , N_m^g і N_m^v – числа атомів матриці, газу і вакансій в одиниці об'єму матриці (числа молей); N_p^g і N_p^v – числа атомів газу і вакансій в одиниці об'єму, зайнятого порами; N_m^0 і N_p^0 – загальні числа атомів (включно з вакансіями як “атомами

порожнечі”) в одиниці об’єму матриці й у порах і при цьому умовно приймається, що кількість вакансій у порі – це ефективне число “атомів порожнечі”, сумарний об’єм яких еквівалентний об’єму пори, незайнятому атомами газу і пару матриці, то концентрації атомів матриці, газу і вакансій у матриці складатимуть $c_m = N_m/N_m^0$; $c_m^g = N_m^g/N_m^0$ і $c_m^v = N_m^v/N_m^0$, а концентрації атомів газу і вакансій у порах $c_p^g = N_p^g/N_p^0$ і $c_p^v = N_p^v/N_p^0$ відповідно при допущенні, що об’єм вакансії Ω_p^v у порах і в матриці Ω_m^v однаковий (строго кажучи, $\Omega_m^v < \Omega_p^v$). Змінення об’єму dV усієї M - P - G -системи становитиме:

$$dV = dN_m \Sigma \Omega_m + dN_m^v \Sigma \Omega_m^v + dN_m^g \Sigma \Omega_m^g + dN_p^v \Sigma \Omega_p^v + dN_p^g \Sigma \Omega_p^g,$$

де $\Sigma \Omega_m$ – сумарний об’єм атомів матриці; $\Sigma \Omega_m^g$ і $\Sigma \Omega_p^g$ – сумарні об’єми атомів газу в матриці й у порах; $\Sigma \Omega_m^v$ і $\Sigma \Omega_p^v$ – сумарні об’єми вакансій у матриці й у порах відповідно. Оскільки вакансії мають нульову масу, змінення маси M - P - G - системи визначатиметься лише трьома доданками:

$$dm = M_m dN_m + M_m^g dN_m^g + M_m^v dN_m^v,$$

де M_m , M_m^g і M_m^v – сумарні маси відповідно атомів матриці, атомів газу в матриці й атомів газу в порах. Змінення ентропії dS такої системи можна представити у вигляді:

$$dS = d_o S_m + d_o S_p + d_r S_m + d_r S_p,$$

де $d_o S_m$ і $d_o S_p$ – потоки ентропії, обумовлені взаємодією матриці і пор із навколишнім середовищем ($dS_m + dS_p = dS$); $d_r S_m$ і $d_r S_p$ – збільшення ентропії, що обумовлені змінами всередині матриці і пор, відповідно. Для оборотних процесів ці збільшення дорівнюють нулю, для необоротних процесів вони завжди більше нуля. При цьому єдиним критерієм необоротності процесів, що мають місце у розглянутій псевдотрикомпонентній двофазній M - P - G - системі, є нерівність: $d_r S_m + d_r S_p > 0$. Приріст ентропії всередині системи дорівнюватиме нулю тільки після встановлення теплової рівноваги.

Узагальнені рівняння їйббса для системи з автономною міжфазною (“матриця-пори”) поверхнею мають вигляд:

$$T_m dS_m = dU_m - (\Sigma L_i dl_i)_m - (\mu_m dN_m + \mu_m^v dN_m^v + \mu_m^g dN_m^g);$$

$$T_p dS_p = dU_p - (\Sigma L_i dl_i)_p - (\mu_p^v dN_p^v + \mu_p^g dN_p^g),$$

де dU_m і dU_p – змінення питомої (на одиницю об’єму) внутрішньої енергії матриці і пор; μ_m , μ_m^v , μ_m^g , μ_p^v , μ_p^g – парціальні питомі (на одиницю об’єму) хімічні потенціали атомів матриці, вакансій і атомів газу в матриці, а також вакансій і атомів газу в порах відповідно. У зв’язку з нульовою масою вакансій як “атомів порожнечі”, формалізм, що допускається при розрахунках параметрів M - P - G -системи, є виправданим, якщо всі розрахунки провадити виключно на основі аналізу об’ємних змін у системі.

За аналогією зі звичайними трикомпонентними системами квазитрикомпонентну $M-P-G$ -систему в цілому зручно представляти у барицентричних координатах трикутником Гіббса (рис.1), вершини якого відповідають однокомпонентним системам, тобто 100%-ній концентрації кожного з компонентів - матриці, “порожнечі” і газу.

Фігуративні точки, розташовані усередині трикутника MPP , зображують локально концентраційний склад даної системи. При цьому об'ємна концентрація кожного з компонентів у даній фігуративній точці, відповідно до узагальненого правила центра ваги, являє собою відношення площі S протилежного трикутника з даною фігуративною точкою в одній з його вершин до площі S_{MPP} усього концентраційного трикутника.

Рис. 1. Трикутник Гіббса для $M-P-G$ - систем

Наприклад, об'ємні концентрації матриці c_M , “порожнечі” c_P і газу c_G у точці A дорівнюватимуть відповідно

$$c_M = S_{GAP}/S_{MPP}; \quad c_P = S_{MAG}/S_{MPP}; \quad c_G = S_{MPA}/S_{MPP}$$

Фігуративні точки, розташовані безпосередньо на сторонах трикутника MPP , зображують концентраційний склад відповідних двокомпонентних $M-P$, $M-G$ і $P-G$ - систем, концентрації компонентів яких визначаються відношенням площі трикутника, протилежного даному компоненту, до площі трикутника MPP . Якщо в системі утворюється хімічна (“матриця-газ”) сполука C постійного складу при наявності двох ($M-P$ і $P-G$) областей, у кожній з яких ця сполука є третім незалежним компонентом, діаграму рівноваги $M-P-G$ - системи можна поділити на дві самостійні діаграми, що відповідають трикутникам MPC та SPG (рис.1а). Концентраційний склад системи у фігуративній точці A , буде виражено при цьому відношенням площ трикутників відповідно SPA , APG і CAG до площі нового концентраційного трикутника SPG , куди потрапляє фігуративна точка. Однофазна область існування в $M-P-G$ -системі квазитрикомпонентних розчинів газу і вакансій у матриці обмежується лінією ln (насичені розчини) на трикутнику MPP , розглянутому як ізотермічний переріз діаграми стану (рис. 1б). Метастабільним $M-G$ і $M-P$ -розчинам, ступінь насиченості яких може бути набагато вище, ніж рівноважних, відповідає область, розташована між лініями ln і $l'n'$.

Наявність газу і пари атомів матриці в порах відображує область, що прилягає до вершини P трикутника MPP і обмежена лінією pq ($p'q'$ - границя метастабільності). У двофазній ($M-P$) області $l'n'p'q'$ на базі матриці можуть утворюватися лабільні газовакансійні розчини, схильні до миттєвого розпаду з утворенням газонаповнених пор. Фігуративна точка A в цій області визначає систему,

співвідношення об'єму V компонентів якої пропорційно відношенню площ S відповідних трикутників, тобто

$$V_M : V_G : V_{II} = (S_{AKT}/S_{mKT}) : (S_{mKA}/S_{mKT}) : (S_{mAG}/S_{mKT}) = \\ = (S_{AKT}/S_{mTK}) : (S_{mKA}/S_{mTK}) = (S_{mAG}/S_{mTK})$$

При повному виділенні газу з матриці в пори потрібна діаграма перетворюється в діаграму бінарної $M-G$ - системи, а при повній дегазації матриці й пор – у діаграму $M-II$ -системи. Тоді за правилом важеля

$$V_M : V_{II} = (lG/MG) : (nII/MG) = (l'G/MG) : (n'II/MG)$$

Умовність діаграмного представлення $M-II-G$ - систем у широком інтервалі температури полягає в тому, що об'ємне вираження концентрації компонентів вуалює *необоротність* температурної залежності концентраційного складу системи в циклах “нагрівання-охолодження”, оскільки квазікомпонент “порожнечі”, що має нульову масу, здатний залишати систему безповоротно, не порушуючи закону збереження мас. Температурні діаграми $M-II-G$ -систем можуть розглядатися як оборотні у вузьких температурних діапазонах, що відповідають здійсненню квазістаціонарних процесів. Багато в чому вони залежать від ступеня досконалості структури, типу структурних дефектів, характеру їх розподілу і тому можуть описувати систему, надаючи уявлення, головним чином, про *тенденції* поведінки її в широкому діапазоні температури. Зручні такі діаграми своєю наочністю для відображення і вивчення кінетики фазових (внутрішньо-фазових) перетворень при послідовній їх побудові для різної температури в процесі одноразового ізохронального нагріву або поетапного ізотермічного нагріву, при вивченні процесів газонасичення, дифузійного, деформаційного і радіаційного пороутворення в пористих системах.

ВИСНОВКИ

У результаті проведенного комплексу досліджень вирішено наукову проблему генези та еволюції пор у конденсатах і характерних композиційних системах при дії зовнішніх чинників з обґрунтуванням концепції розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей на основі принципів термодинаміки фазових станів та діаграмного представлення пористих систем.

Основними науковими і практичними результатами роботи є такі:

1. Пори є характерним структурним компонентом аморфних і кристалічних конденсованих систем, утворення якого обумовлено закономірностями й особливостями процесів формування аморфних і кристалічних структур під час конденсації речовини.
2. Основними чинниками, які визначають характер процесів конденсаційного пороутворення, є конкуренція дифузійних і сорбційних процесів, газовиділення та газопоглинання, орієнтувальна дія молекулярного потоку, співвідношення між ступенем переохолодження, швидкостями

випарування та конденсації, структурний стан, хімічний склад і топологія поверхні підкладки та відмінність її теплової дилатації від конденсату.

3. Механізми конденсаційного пороутворення – дифузійно-вакансійний, сорбція газів, ефект “затінення”, нещільне зрощення елементів структури, неоднорідність росту, пов’язана з топологією поверхні конденсації, мікроусадка, ударний і крапельний, що обумовлені механізмами конденсації, діють у сукупності в різних співвідношеннях залежно від фізичних умов формування структури конденсату, піддаючись програмуванню.

4. Введення у конденсат інеродних нерозчинних домішок сприяє розвитку конденсаційної пористості і стабілізуванню пористої структури.

5. Найбільш ефективним шляхом стимулювання процесів утворення стабільної розгалуженої пористої структури у плівках та покриттях є сполучення об’ємної конденсації з конденсацією із молекулярного потоку, а також застосування йонно-плазмових способів розпилення в умовах підвищеного тиску робочих газів.

6. Формування полімодальних пористих структур із розгалуженим внутрішнім вільним об’ємом в аморфних і дисперсних полікристалічних конденсатах та композиційних системах призводить до набуття ними фрактальних ознак, коли індивідуалізація окремих пор стає умовною, а фрактальна розмірність характеризує ступінь розгалуженості мережі лабіринтних пор і шорсткості їх внутрішньої поверхні.

7. У практичному плані пористі конденсати з полімодальним розподілом субмікропор можуть використовуватись як “молекулярні сита” при хроматографічному розділенні газових сумішей, а покриття з розвиненою внутрішньою поверхнею є ефективними для виготовлення високоемних електролітичних конденсаторів, стабільних терморегулювальних і світлопоглинальних покриттів.

8. В умовах епітаксійного нарощування конденсатів утворювані субмікропори набувають огранення кристалографічними площинами з мінімальною поверхневою енергією, зокрема площинами спайності, утворюючи так звані “від’ємні кристали”, що успадковують кристалографічну орієнтацію базового кристалу-підкладки.

9. Пористість епітаксійних плівок найбільш ефективно мінімізується шляхом конденсації у квазізамкнутому об’ємі в умовах інтенсивної обмінної взаємодії нарощуваного шару з паровою фазою при досягненні оптимального співвідношення між температурами випарування і конденсації, що забезпечує наближення до умов термодинамічної рівноваги.

10. Під дією стискувальних мікронапружень, що виникають при охолодженні епітаксійних конденсатів унаслідок різниці коефіцієнтів лінійного розширення конденсату і підкладки, відбувається деформація й подрібнення “від’ємних кристалів” (ограничених пор) шляхом додаткового огранення їх площинами ковзання. Вдосконалення субструктури епітаксійних плівок при післяконденсаційному їх нагріві супроводжується термічно активованими процесами

коалесценції “від’ємних кристалів” і набуттям ними рівноважної форми у відповідності з термодинамічними критеріями.

11. Еволюція пористої структури високочистих полікристалічних конденсатів при їх нагріванні має стадійний характер і контролюється переважно процесами граничної та поверхневої дифузії. Нетривалі теплосміни сприяють удосконаленню структури полікристалічних плівок і покриттів й інтенсифікують процеси заліковування пор. Тривала ТЦО крупнокристалічних конденсатів, що відзначаються анізотропією коефіцієнта лінійного розширення, призводить до генерування пор деформаційно-дифузійного походження. Термопружні розтягувальні мікронапруження, що виникають у покриттях у напівциклі нагріву внаслідок різниці коефіцієнтів лінійного розширення конденсату і підкладки, сприяють розвитку пористості дифузійно-деформаційного походження.

12. Визначальну роль у розвитку пористості при ТЦО матеріалів металургійного походження відіграють інородні домішки, особливо, гази. Чутливість конденсатів чистих металів до ТЦО обумовлена їх газонасиченістю. При ТЦО як ізотропних, так й анізотропних щодо теплової дилатації металів провідним є стимульований теплосмінами газовакансійний процес пороутворення. Інородні дисперсні виділення у полікристалічних конденсатах не лише гальмують процеси спікання пор, але й сприяють розвитку пористості при нагріванні внаслідок декогезії і термічно активованого часткового розчинення дисперсних часток.

13. У результаті високоенергетичного (> 170 кеВ) йонного опромінення в конденсатах чистих металів активно розвиваються процеси радіаційного пороутворення, інтенсивність яких зростає зі збільшенням флюенсу та енергії йонів. Радіаційна стійкість захисних покриттів для атомної енергетики значно зростає при введенні нерозчинних дисперснозміцнювальних домішок геттерів у конденсати зі стовпчастими елементами структури, поперечний розмір яких не перевищує критичний розмір зародка білістеру, що дає можливість відведення надлишку імплантованого гелію і недопущення його накопичення у приповерхневій зоні основного металу.

14. Радіаційна пористість в епітаксійних конденсатах чистих металів виникає навіть при низькоенергетичному ($\square 20$ кеВ) йонному їх опроміненні при кімнатній температурі, що викликає інтенсивне утворення газовакансійних кластерів, які зі зростанням флюенсу стають зародками радіаційних пор. Зародження субмікропор у газонасичених металах спонукається також допороговим ВУФ опроміненням, здатним стимулювати дифузійні процеси внаслідок активації атомів газів.

15. Вільний об’єм, що виникає при твердінні аморфних сплавів, переважно локалізується, утворюючи області зниженої густини (ОЗГ) у вигляді субмікро-, мікро- і макропор, концентрація, форма, орієнтація та розподіл за розмірами яких визначаються механізмами газово-парової пористості, кавітації та мікроусадки.

16. Характер термічно активованого збільшення локалізованого вільного об'єму в аморфних сплавах за рахунок зростання їх пористості подібний до дифузійного пороутворення при нагріванні перенасичених вакансіями полікристалів. Унаслідок збільшення вільного об'єму знижується чутливість сплаву до теплових змін, обумовлена полегшенням структурної релаксації на початкових стадіях ТЦО.

17. Фаза “порожнечі” є невід'ємною частиною просторової шарової структурної організації пірографіту, що нерозривно пов'язана з утворенням орієнтованої пористої структури при конденсації з газової фази.

18. Характеристики пористості спечених компактних структур на основі ніобію, що використовуються в окисно-напівпровідникових конденсаторах, визначаються ступенем гідрогенізації сировинних порошків, а ефективним способом стабілізації цих характеристик є легування компактних структур газоподібним азотом.

19. Високотемпературна деформація монокристалів із характерним анізотропним характером пластичної деформації і руйнування породжує пористість деформаційно-дифузійного походження, в результаті дифузійно активованих процесів базисного і призматичного ковзання. При взаємодії з народжуваними рухливими дислокаціями пори ростуть лише уздовж площин спайності монокристалу, стаючи зародками майбутніх мікротріщин. Деформаційно-дифузійна пористість виникає також у кристалах з інеродними включеннями внаслідок міжфазних внутрішніх напружень, обумовлених різницею термічних коефіцієнтів розширення кристалу і включень.

20. Особливості процесів конденсаційного пороутворення у космосі обумовлені ослабленням в умовах невагомості орієнтувального впливу молекулярного потоку і посиленням ролі дифузійно-вакансійного механізму на формування структури конденсату, внаслідок чого утворюються більш крупні й рівноосні пори з меншим ступенем полідисперсності.

21. Основними чинниками відкритого космічного простору (ВКП), що викликають об'ємно-структурні змінення внаслідок процесів пороутворення у конденсатах і фольгах чистих металів та сплавів при тривалому їх перебуванні у ВКП є тепловміни в умовах одночасного ВУФ і протонного опромінення. Прискорені імітаційні наземні випробування дають можливість моделювати процеси пороутворення під дією зазначених чинників і прогнозувати характер породжуваних об'ємно-структурних змінень у конструкційних та функціональних матеріалах при їх тривалому перебуванні у ВКП.

22. На основі принципів термодинаміки обґрунтовано концепцію розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей твердого тіла, а також діаграмного представлення пористих тіл у вигляді нерівноважних гетерогенних псевдо- $(n + 2)$ -компонентних двофазних систем, де квазикомпонент - вакансії розчинено у твердій n -компонентній матриці, а друга фаза “порожнечі” являє собою сукупність вкраплених у матрицю пор. Наявність газу як третього компонента

враховується при діаграмному представленні M - T - T систем, параметри яких у зв'язку з нульовою масою вакансій обчислюються на основі аналізу об'ємних змінень у системі.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. - М.: Энергоиздат, 1982. – 216 с.
2. Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
3. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
4. Надмолекулярное строение пирографита / А.А.Сокол, П.Г.Черемской, В.М.Шулаев, А.И.Бакуменко, В.Н.Бондаренко, А.В.Гончаров, Ю.Ф.Гузычко, В.А.Дудкин, В.С.Коган, В.Я.Колот, В.М.Кулинич, А.Р.Маринчев, В.Е.Пуха, В.И.Сухоставец // Препринт АН УССР, Харьковск. физико-технич. ин-т – ЦНИИАтоминформ; 88–51. – Харьков–М.: 1988. – 14 с.
5. Фукс М.Я., Черемской П.Г. Ориентированная пористость, форма элементов структуры и анизотропия микронапряжений в вакуумных конденсатах // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т.37, №4. – С.808–816.
6. Влияние ориентированной пористости на магнитные свойства конденсированных пленок / Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, П.Г.Черемской, А.Г.Равлик, Л.И.Лукашенко // Труды УІ Междунар. колл. по тонким магнитным пленкам. – Минск: “Высшая школа”, 1974. – С.214–217.
7. Черемской П.Г., Нечитайло А.А. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей аморфными и поликристаллическими пленками бора // Физика твердого тела. – 1975. – Т.17. – С.3663–3666.
8. Черемской П.Г., Маринчева В.Е., Редкокаша А.П. Микропористость конденсатов сульфида европия // Вестник Харьковск. политехнич. ин-та. Металлофизика.– Харьков: “Вища школа”, 1975.– №102, вип.1. – С.56–61.
9. Влияние отжига на стабильность макро- и микропористости в конденсированных пленках / М.Я.Фукс, П.Г.Черемской, А.А.Нечитайло, А.И.Федоренко, В.В.Демирский . // Физика металлов и металловедение. – 1975. – т.39, №2. – С.308–318.
10. Кристаллизационная пористость в поликристаллических и эпитаксиальных пленках сульфида свинца / Л.С.Палатник, П.Г.Черемской, М.Я.Фукс, О.Г.Алавердова, Л.П.Шпаковская // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок: Сб. научн. труд. Ч. 2. – Новосибирск: изд. АН СССР, 1975. – С.246-247.
11. О структурных изменениях поликристаллов синтетического алмаза при нагреве / Л.С.Палатник, Л.И.Гладких, М.Я.Фукс, З.И.Швецова, П.Г.Черемской // Синтетические алмазы. – 1976. – №4. – С.3–7.

12. Рассеяние одномерной спиновой волны на анизотропных ориентированных порах / Д.П.Белозоров, П.Г.Черемской, Ю.В.Золотницкий, А.Г.Равлик, А.И.Спольник // Физика твердого тела. – 1977. – Т.19, №5. – С.1414–1419.
13. Изучение пористости эмалевидных анодных оксидов на титане / Н.А.Марченко, Л.Д.Шашора, П.Г.Черемской, А.В.Аринкин // Журнал прикладной химии. - 1977. - Т.50, №2. - С.339-342.
14. Локальные неоднородности электронной плотности и субструктура синтетического алмаза / П.Г.Черемской, Л.И.Гладких, З.И.Швецова, А.И.Грабченко, Е.В.Красильников. // Синтетические алмазы. – 1977. – №5. – С.16–21.
15. Черемской П.Г. Монохроматизация первичного пучка по Борману в малоугловой рентгеновской камере КРМ-1 // Заводская лаборатория. – 1977, №1. – С.44–46.
16. Структурные особенности и пористость поликристаллических вакуумных конденсатов алюминия / Л.С.Палатник, В.П.Никитский, П.Г.Черемской, И.Х.Тартаковская, В.П.Свечкин, О.И.Ковалева, Г.В.Жуков // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т.45, №6. – С.1205–1212.
17. Влияние изотермической и термоциклической обработок на пористость конденсированных пленок магния / М.Я.Фукс, Л.С.Палатник, П.Г.Черемской, А.Л.Топтыгин // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т.46, №1. – С.114–120.
18. Неоднородность структуры вакуумных конденсатов алюминий–медь / П.Г.Черемской, Х.Х.Прието, А.А.Козьма, В.А.Дудкин // Физика металлов и металловедение. – 1979. – Т.47, №4. – С.884–887.
19. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и неоднородности электронной плотности в поликристаллических и эпитаксиальных пленках сульфида свинца / М.Я.Фукс, П.Г.Черемской, О.Г.Алавердова, Л.П.Шпаковская // Известия вузов. Физика. – 1979. – Т.8. – С.46–52.
20. О морфологии упрочняющей фазы в дисперсноупрочненных композициях П.Г.Черемской, М.В.Бурлакова, А.И.Ильинский, И.А.Савченко, Г.Е.Лях, И.Н. Хлистун // Металлофизика. – 1980. – Т.2, №6. – С.92–95.
21. Радиационная стойкость конденсированных пленок никеля / П.Г.Черемской, М.Я.Фукс, Г.Д.Толстолуцкая, И.Н.Хлистун, А.А.Нечитайло, А.М. Маркус // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т.52, №6. – С.1226–1231.
22. Анизотропия малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в деформированных монокристаллах бериллия / М.Я.Фукс, П.Г.Черемской, А.С.Паникарский, А.С.Капчерин, И.И.Папиров, Г.Ф.Тихинский, В.С.Шокуров // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 256, №5. – С.1115–1118.
23. Черемской П.Г. Приставка к аналитическим весам для определения гидростатической плотности твердых тел // Заводская лаборатория. – 1981.– №5. – С.49-50.

24. Черемской П.Г. Способ определения морфологической ориентировки элементов структуры в пленочных объектах // Заводская лаборатория. – 1981. – №6. – С.64–65.
25. Влияние изотермической и термоциклической обработок на пористость и внутренние напряжения в никелевых пленках и покрытиях / М.Я.Фукс, П.Г.Черемской, В.В.Белозеров, С.Н.Чувурина, С.Т.Рощенко // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т.53, №1. – С.52–59.
26. Динамика решетки и субструктура тонких конденсированных пленок золота / А.Т.Пугачев, А.В.Аринкин, Н.П.Чуракова, П.Г.Черемской // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т.53, №5. – С.911–916.
27. Влияние термической обработки и облучения на структуру и магнитные свойства аморфных пленок кобальт-фосфор / Л.С.Палатник, И.Г.Шипкова, П.Г.Черемской, Л.И.Лукашенко, Г.Д.Толстолицкая, Л.Г.Муровцев, А.С. Паникарский // Физика металлов и металловедение – 1982. – Т.54, №4. – С.715–722.
28. Анизотропия формы областей свободного объема и дальний магнитный порядок в аморфных сплавах / О.Л.Утевская, В.П.Макаров, А.М.Глезер, Б.М.Молотилов, П.Г.Черемской, В.П.Кузьмишко // Физика аморфных сплавов: Сб. начн. тр. - Ижевск:, 1984. - С.32-36.
29. Начальные стадии формирования радиационных дефектов в пленках никеля, облученных гелием / Л.С.Палатник, А.А.Козьма, П.Г.Черемской, В.И.Пинегин, Л.П.Тищенко, Т.И.Перегон // Доклады АН СССР. – 1984. – Т.278, №6. – С.1363–1367.
30. Сверхвысоковакуумный малоугловой рентгеновский дифрактометр / П.Г.Черемской, А.С.Паникарский, Д.А.Гоганов, А.А.Нечитайло, Л.Г.Муровцев // Аппаратура и методы рентгеновского анализа: Сб. научн. труд. – Л.: “Машиностроение”, 1985. – Вып.34. – С.89–94.
31. Неоднородности электронной плотности и доменная структура аморфных сплавов на основе железа / Л.С.Палатник, П.Г.Черемской, Л.И.Лукашенко, С.Т.Рощенко, Б.А.Авраменко, Л.Г.Муровцев, О.Л.Утевская // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т.60, №4. – С.695–702.
32. Неоднородность электронной плотности в пленках аморфного кремния / Е.Н.Ионова, И.Н.Колупаев, П.Г.Черемской, А.А.Рябчун, А.И.Федоренко // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1985. – Т.21, №7. – С.1077–1081.
33. Электрические свойства и субмикропористость вакуумно-осажденных пленок аморфного кремния / Б.Т.Бойко, П.Г.Черемской, М.В.Лебедева, М.Ю.Усенко, В.А.Руденко, Л.Г.Муровцев // Гелиотехника. – 1987. – Т.3. – С.37–41.
34. Объемные неоднородности, скачки Баркгаузена и доменная структура аморфного сплава Fe–B–Si–C / П.Г.Черемской, Л.Г.Муровцев, Л.З.Лубяный, Л.И.Лукашенко, О.Л.Утевская, Н.Е.Оверко, С.М.Киреев, В.М.Козин // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т.68, №1. – С.81–88.

35. Проявление эффекта дальнего действия при облучении поверхностей / А.А.Козьма, С.В.Малыхин, О.В.Соболь, А.В.Аринкин, В.И.Пинегин, Л.С.Палатник, П.Г.Черемской // Физика металлов и металловедение. – 1991. – №7. – С.168-175.
36. Поверхностные структурные неоднородности контакта диэлектрик/полупроводник в МДП-структуре на ниобии при пиролитическом формировании полупроводникового слоя / Б.И.Байрачный, П.Г.Черемской, В.П.Гомозов, Л.Г.Муровцев, Л.И.Скатков // Поверхность. - 1991. – №1. – С.108-112.
37. Preparation and characterization of submicropores in MnO₂ semiconductor films / В.І.Ваурачны, Р.Г.Черемской, В.Р.Гомозов, Л.Г.Муровцев and Л.І.Скатков.// Thin Solid Films. - 1991. - V.2017-L.7.
38. Исследование поверхностных структурных неоднородностей твердого тела “комбинированным” методом рентгеновского малоуглового рассеяния и ртутной порометрии / Л.И.Скатков, П.Г.Черемской, В.П.Гомозов, Б.И.Байрачный // Поверхность. - 1993. – №4. – С.112-114.
39. Исследование пористости компактных структур, образованных вакуумным спеканием порошка гидрида ниобия / Л.И.Скатков, П.Г.Черемской, В.П.Гомозов, Б.И.Байрачный // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – №6. – С.157-159.
40. Porous solid niobium as fractal structure / L.Skatkov, V.Konotop, P.Cheremskoy, V.Gomozov and V.Bayrachny // Phys.Stat.Sol. (b).- 1994.- V.183.- K1.
41. Влияние воздействия факторов открытого космического пространства на субструктуру и оптические характеристики светопоглощающих терморегулирующих покрытий / Л.С.Палатник, В.П.Никитский, И.Х.Тартаковская, П.Г.Черемской, С.Б.Рябуха, В.А.Дудкин, В.Ф.Пусан, М.А.Бородкина // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – №1. – С.55-63.
42. Investigation of the solid surface structural inhomogeneities by the “combined” small-angle X-ray scattering and Hg porosimetry methods / L.Skatkov, P.Cheremskoy, V.Gomozov, V.Bayrachny // Applied Surface Science. - 1996. - V.99. - P.367-370.
43. Роль примесей металлов в формировании дефектов диэлектрика оксидных электролитических конденсаторов анодных пленок Nb₂O₅ / Л.И.Скатков, П.Г.Черемской, В.П.Гомозов, Б.И.Байрачный // Труды Украинского вакуумного общества. ТЗ. – Харьков: изд. НАНУ Украины, 1997.–С.512-515.
44. Сравнительный анализ структуры пленок чистых металлов, конденсированных в космических и наземных условиях / Л.С.Палатник, А.Л.Топтыгин, П.Г.Черемской, Б.А.Савицкий, А.В.Аринкин, В.П.Никитский, Г.В.Жуков, В.Ф.Лапчинский, В.Ф. Шулым // Космос: технологии, материаловедение, конструкции. Сб.научн. труд. под ред. акад. Б.Е.Патона.– Киев: изд. НАН Украины, 2000. – С.312-317

45. Pore structure of sintered niobium after reaction with hydrogen and nitrogen / L.I.Skatkov, P.G.Cheremskoy // Powder Metallurgy. - 2000. - V.43, №2. - P.182-184.
46. Объемно-структурные и фазовые микронеоднородности электронной плотности в металлических пленках, конденсированных в летных и наземных условиях / П.Г.Черемской, А.Л.Топтыгин, А.С.Паникарский, А.В.Аринкин, Л.О.Незнамова, В.Ф.Шулым, Е.С.Михайловская // Космос: технологии, материаловедение, конструкции. Сб.научных трудов под ред. акад. Б.Е.Патона.– Киев: изд. НАН Украины, 2000. – С.348-355.
47. Неоднородности электронной плотности в вольфрамовых покрытиях, полученных магнетронным распылением / П.Г.Черемской, Е.В.Соболь, О.В.Соболь, С.В.Малыхин, А.С.Паникарский // Труды 12 Междунар. симп. “Тонкие пленки в электронике”. – Харьков: изд. НАН Украины.– 2001.– С.218-222.
48. А. с. №103481 СССР / Л.С.Палатник, И.Х.Тартаковская, П.Г.Черемской, О.И.Ковалева, В.С.Карлов, Е.Д.Гончаров (СССР). – №1597967; Заявлено 04.01.76; Зарегистровано 02.03.1977.
49. А. с. 126170 СССР / Л.Г.Палатник, П.Г.Черемской, М.Я.Фукс, А.И.Федоренко, А.И.Ильинский, А.А.Козьма, В.А.Дудкин, А.Г.Равлик, А.А.Нечитайло, И.Н.Хлистун (СССР) - №2235999; Заявлено 27.04.1978; Зарестр. 07.02.79.
50. Адсорбент для газовой хроматографии: А. с. 793617 СССР / Л.С.Палатник, И.Х.Тартаковская, О.И.Ковалева, П.Г.Черемской, А.И.Кобзарь (СССР). - №2722385 Заявлено 07.02.79; Оpubл. 07.01.81, Бюл. №1 - 3 с.
51. Электролитический конденсатор: А. с. 971079 СССР / Л.С.Палатник, И.Х.Тартаковская, П.Г.Черемской, О.И.Ковалева, В.С.Карлов, Е.Д.Гончаров (СССР) // - № 1597967; Заявлено 04.01.76; Зарестр. 01.07.82; Оpubл.18.07.82, Бюл. №7 - 3 с.
52. Способ изготовления объемно-пористых анодов оксидно-полупроводниковых конденсаторов: Патент 2107966 RU / Л.И.Скатков, П.Г.Черемской, В.П.Гомозов, Б.И.Байрачный // – №96115801; Заявл. 30.07.96; Оpubл. 27.03.1998, Бюл. №9 - 4 с.
53. Неоднородности электронной плотности в аморфном сплаве Fe-B-Si-C /П.Г.Черемской, Л.Г.Муровцев, О.Л.Утевская, С.А.Киреев, А.С.Паникарский // Тезисы докл. научно-технич. конф. “Физика и техника материалов для магнитопроводов”. – Свердловск: изд. АН СССР, 1987. – С.20.
54. Cheremskoy P.G. Application of small-angle X-ray scattering for the investigation of film materials // Collected Abstracts 12 European Crystallographic Meeting. Moscow. - 1989. - V.3. - P.245.
56. Черемской П.Г. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей в аморфных и кристаллических пленках //Тезисы Всесоюзн. конф. по формированию металлических конденсатов. – Харьков: изд АН СССР, 1990. – С.15.
57. Studies of surface structure inhomogeneities of microelectronics SD-interface by the small-angle X-ray scattering / L.I.Skatkov, P.G.Cheremskoy,

B.I.Bayrachny and V.P.Gomozov // Abstr. 4-th Europ. Conf. ECASIA`91. - Budapest (Hungary). – 1991.- P.299.

58. Heat-mass exchange under the forming micropores structure for the new electronics technology / B.I.Bayrachny, P.G.Cheremskoy, L.I.Skatkov, V.P.Gomozov and L.I.Skatkov // Abstr. Int. Conf. “Heat and Mass Transfer in Technological Processes”.– Jurmala (Latvia). – 1991. – P.110.

59. Studies of fractal surface dimension of the niobium sintering powder / L.Skatkov, V.Konotop, P.Cheremskoy, V.Gomozov and B.Bayrachny // Abstr. 5-th Europ. Conf. ECASIA`93. - Catania, Itali. - 1993. - P.329.

60. Fractal structure of sintering niobium powder / L.Skatkov, V.Konotop, P.Cheremskoy and V.Gomozov // Proc. 38-th International SAMPE Simp. and Exhibition “Advanced Materials: Performance Through Technology Insertion”.- Anaheim, California, CA.- 1993.- C.13.

61. Гомозов В.П., Скатков Л.И., Черемской П.Г. Компьютерное обеспечение изучения структурных неоднородностей пористого твердого тела // Тезисы докл. Междунар. научно-технич. конф. “Компьютер: наука, техника, технология, образование, здоровье”.- Харьков-Мишкольц.-1994.- С.75.

62. Scatcov L., Cheremskoy P., Gomozov V. X-ray investigation of the pore structure of NbH sinter powder / // Abstr. 7-th Europ. Workshop on modern deweloments and application in microbeam analisis EMAS`2001. - Tampere, Finland, 2001. - P.248.

63. Application of X-Ray Low-angle Scattering Technique in the Study of Fractal Structures in Porous Composite and Condensed Structures / P.Cheremskoy, L.Skatkov, E.Sobol, O.Sobol and A.Panikarsky // Abstr. 9-th Europ. Conf. ECASIA`01. - Avignon, France. - 2001. - P.TH-P-CAT03.

Черемський П.Г. Пори у конденсатах і композиційних системах. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – фізика твердого тіла. - Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, м.Харків, Україна, 2002.

Дисертацію присвячено вивченню генези та еволюції пор у конденсатах і характерних композиційних системах під дією зовнішніх чинників й обґрунтуванню концепції розгляду пор як фазово-структурних неоднорідностей твердого тіла на основі принципів термодинаміки фазових станів і діаграмного представлення пористих систем.

Встановлено закономірності й механізми процесів пороутворення в аморфних і кристалічних конденсатах та композиційних системах, а також умови набуття ними фрактальних ознак у залежності від фізичних умов формування структури, що необхідно для програмування характеристик пористості конструкційних і функційних матеріалів. Досліджено еволюцію пористих структур під дією газонасичення, ізотермічного нагріву, тривалих тепломін,

опромінення та механічного навантаження. Встановлено визначальні чинники, що впливають на процеси пороутворення у космосі, й характер залежності від них пористості, що використовуються в аерокосмічній та інших галузях техніки матеріалів для прогнозування їх роботоздатності при тривалій експлуатації в натурних умовах.

Ключові слова: вакансії, пори, конденсати, рентгенівське малокутове розсіяння, густина, коалесценція, вільний об'єм, фаза, неоднорідності.

Черемской П.Г. Пory в конденсатах и композиционных системах. - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07. - физика твердого тела. - Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, г. Харьков, Украина, 2002.

Диссертация посвящена проблеме генезиса и эволюции пор в конденсатах и характерных композиционных системах под влиянием внешних факторов, а также обоснованию концепции рассмотрения пор как фазово-структурных неоднородностей твердого тела на основе принципов термодинамики фазовых состояний и диаграммного представления пористых систем. Охват совокупности внутренних и открытых пор всего спектра их размеров, начиная с 0,15 нм, осуществлен благодаря сочетанию методов рентгеновского малоуглового рассеяния, ртутной порометрии, световой, электронной и рентгеновской теневой микроскопии, прецизионного измерения гидростатической плотности, сорбционных и других методов. Создание сверхвысоковакуумного малоуглового рентгеновского дифрактометра с повышенным разрешением для *"in situ"* съемок позволило изучать наиболее ранние стадии развивающихся процессов под влиянием внешних воздействий в контролируемой и регулируемой по давлению и составу окружающей среде.

Установлены закономерности и механизмы процессов порообразования в получаемых различными способами аморфных и кристаллических конденсатах, аморфных сплавах, компактных структурах на основе спекаемых порошков, синтетических алмазах, пирографите и др., а также условия обретения пористыми системами фрактальных признаков. Выявленные в работе зависимости характеристик пористости конденсатов и некоторых композиционных систем от физических условий их формирования стали базовыми для программированного получения пористых структур, применяемых для создания высокочастотных конденсаторов, эффективных светопоглощающих терморегулирующих, антифрикционных и радиационностойких покрытий, "молекулярных сит" для хроматографического разделения газовых смесей и др. Установлены оптимальные условия получения низкопористых пленок металлов и полупроводниковых соединений.

Изучен стадийный характер эволюции пористости материалов в различном структурном состоянии при газонасыщении, нагреве, теплосменах, внешнем нагружении, ВУФ, протонном и гелиевом облучении, а также в результате многофакторных воздействий. Показана иницирующая роль газов в процессах порообразования при термоциклировании и ВУФ облучении металлов.

Установлены закономерности деформационно-диффузионного порообразования в кристаллах, содержащих отличающиеся по тепловой дилатации инородные включения, а также при высокотемпературной деформации анизотропных монокристаллов, где поры непрерывно зарождаются и растут вплоть до разрушения кристалла исключительно по плоскостям спайности независимо от схемы деформирования кристалла, как и при холодной деформации на изгиб.

Определены основные факторы, влияющие на процессы порообразования в космосе, и характер зависимости от них пористости применяемых в аэрокосмической и других отраслях техники материалов. Показана возможность моделирования процессов образования и поведения пор под влиянием установленных факторов путем ускоренных наземных испытаний для прогнозирования работоспособности материалов при длительной их эксплуатации в натуральных условиях. Физическая модель такого прогнозирования основывается на развитом в работе подходе к порам как фазово-структурным неоднородностям и на диаграммном представлении многокомпонентных пористых систем, учитывающем наличие газообразного компонента в матрице и порах.

Ключевые слова: вакансии, поры, конденсаты, рентгеновское малоугловое рассеяние, плотность, коалесценция, свободный объем, неоднородности.

Cheremsky P.G. Pores in condensates and composites systems. - Manuscript.

Dissertation to get the degree of doctor of science in physics and mathematics, speciality 01.04.07 - solid state physics. - V.N.Karasin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine, 2002.

The thesis is devoted to investigation of genesis and evolution of pores in condensates and typical composite systems under external influence as well as to grounding the concept of pores as phase and structure nonuniformities in solids based on thermodynamical principles of phase equilibrium and diagram representation of pore systems. The regularities and mechanisms of pore generation in amorphous and crystalline condensates and composite systems as well as the conditions for occurring the fractal features in them were established depending on structure formation conditions that is necessary for setting the porosity characteristics in construction and functional materials. The evolution of porous structures under gas saturation, isothermal heating, long-time thermal cycles, irradiation and mechanical loading has been studied. The main factors affecting on pore generation in outer space were established

along with dependencies on them for porosity of materials applied in aerocosmic and other fields of material technics in order to predict their efficiency under long-time exploitation in natural conditions.

Key words: vacancies, pores, condensates, X-ray small-angle scattering, density, coalescence, free volume, phase, nonuniformities.

Підписано до друку 2.04.2002 р. Формат 60 x 90/16

Папір офсетний. Друк офсетний. Ум. друк арк. 2

Наклад 100 прим. Замовлення №149

Надруковано ПБКП “Оптик-контакт”

м.Харків, вул. Ахсарова, 16