

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.054

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ k_{0limB} ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
г. Харьков, Украина

Предложен упрощенный расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей k_{0limB} в металлах, с неустановленной или низкой растворимостью их в твердом состоянии, заключающийся в сочетании математического анализа формы линии ликвидуса двойной диаграммы состояния основа–примесь и термодинамического метода. Представлены результаты использования данного метода для определения предельных коэффициентов распределения примесей k_{0limB} в кадмии, цинке и теллуре.

Одними из важных параметров процесса направленной кристаллизации являются равновесные коэффициенты распределения (КР) примеси k_{0B} , которые определяются термодинамическими свойствами основного компонента А и примеси В при скорости кристаллизации равной или близкой нулю. Для оценки рафинирующего действия направленной кристаллизации вещества фундаментальную ценность как опорный справочный материал имеет именно равновесный КР примеси k_{0B} . Равновесные значения k_{0B} определяются, как правило, из анализа двойных диаграмм состояния (ДС) основа–примесь или экстраполяцией на нулевую скорость кристаллизации экспериментально определенных эффективных КР.

В большинстве случаев до области предельно разбавленных растворов линии ликвидуса и солидуса ДС не прямолинейны, и величина k_{0B} зависит от концентрации примесного элемента. При предельном же снижении содержания примесного элемента k_{0B} будет стремиться к своему постоянному предельному значению k_{0limB} , определение которого является одной из важнейших экспериментальных и теоретических задач.

Целью данной работы является решение задачи определения предельных КР примесей k_{0limB} в металлах с неустановленной или низкой растворимостью их в твердом состоянии.

Известен метод определения предельных КР примесей k_{0limB} , который основан на математическом анализе кривых линий солидуса и ликвидуса двойных диаграмм состояния (ДС) основа–примесь в точке их пересечения при температуре плавления чистого компонента T_{MA} , т.е. когда концентрация примеси В стремится к нулю [1,2].

Однако этот метод ограничен в своем применении типом ДС. Существуют системы с предельно низкой или неустановленной растворимостью примесного элемента в твердом состоянии (рисунок,б) (отсутствие линии солидуса на ДС), поэтому для таких систем невозможно определить предельные КР примесей k_{0limB} данным методом.

Поставленная задача решается расчетным методом, который заключается в математическом анализе только линии ликвидуса известных диаграмм состояния в предельной точке при температуре плавления чистого компонента T_{MA} , т.е. когда концентрация примеси стремится к нулю, и использования теоретически полученного выражения для k_{0limB} по термодинамическим параметрам.

В соответствии с предлагаемым расчетным методом осуществляется математический анализ только линии ликвидуса двойной ДС основа – примесь.

Линии ликвидуса в исследуемых ДС с достаточной точностью могут быть выражены полиномами второго порядка как функциями концентраций примесей:

$$T_L^* = p_{LB} \cdot x_{LB}^{*2} + q_{LB} \cdot x_{LB}^* + T_{MA}, \quad (1)$$

где x_{LB}^* , T_L^* - концентрация примеси и температура линии ликвидус аппроксимирующей функции, ат.%; p_{LB} , q_{LB} - коэффициенты регрессии.

Коэффициенты регрессии рассчитывались методом наименьших квадратов по взятым из диаграмм состояния [4, 5] парам значений: $T_L(i)$, $x_L(i)$.

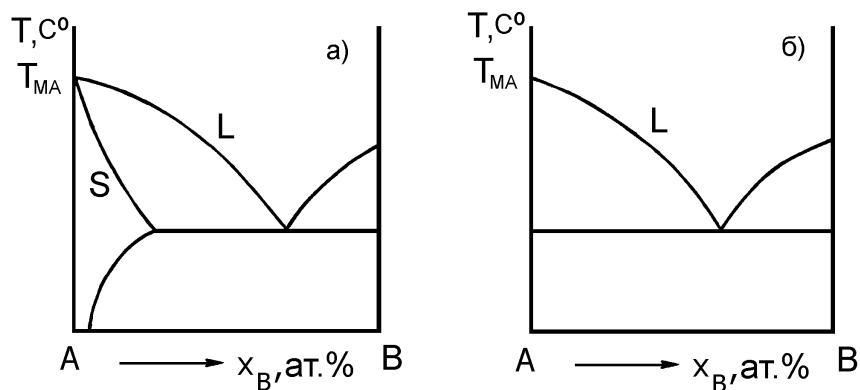
Полученное методом наименьших квадратов уравнение регрессии позволяет осуществить численную обработку области концентрации, соответствующей на ДС сверхчистому компоненту, так как в обычном представлении ДС нельзя получить соотношение между изменением температуры от концентрации в этой области.

Введем в уравнение (1) отклонение температуры от точки плавления компонента А, т.е. разность температур $T_{MA} - T_L^* = \Delta T_L^*$, тогда

$$\Delta T_L^* = -p_{LB} \cdot x_{LB}^{*2} - q_{LB} \cdot x_{LB}^*. \quad (2)$$

Из уравнения (2), выражая изменение температуры от концентрации при $x_{LB}^* \rightarrow 0$, получим:

$$\left(\frac{d\Delta T_L^*}{dx_{LB}^*} \right)_{x_{LB}^* \rightarrow 0} = -q_{LB}. \quad (3)$$



Эвтектические диаграммы состояния систем А–В: а) значительная растворимость элемента В в твердом состоянии; б) неуставленная или ничтожно малая растворимость примеси В

Известны также теоретические расчеты равновесных КР примесей k_{0B} по термодинамическим параметрам при низком содержании примеси В ($x_B \ll x_A$). Вывод выражения для определения равновесных КР k_{0B} термодинамическим методом излагается в [1]:

$$k_{0B} = 1 - \Delta H_{MA} \cdot (T_{MA} - T) / (R \cdot T_{MA} \cdot T \cdot x_{LB}), \quad (4)$$

где T – температура отклонения от T_{MA} ; ΔH_{MA} – энтальпия плавления основного компонента; R – универсальная газовая постоянная, x_{LB} – мольная доля концентрации примеси ($x_{LB} = x_{LB}^* / 100$).

При этом принимается, что энтальпия плавления ΔH_{MA} в исследуемой области не зависит от температуры или концентрации.

При получении выражения (4) для определения $k_{0B} = x_{SB} / x_{LB}$ исходили из того, что в рассматриваемых бинарных системах справедливы соотношения: $x_{LA} = 1 - x_{LB}$, $x_{SA} = 1 - x_{SB}$ и равенства химических потенциалов жидкой и твердой фаз основного компонента вблизи температуры его плавления.

При $T \rightarrow T_{MA}$ (предельное значение) уравнение (4) может быть записано по Хайесу и Чипмену [3] в виде

$$k_{0limB} = 1 - \Delta H_{MA} \cdot \Delta T_{MA} / (R \cdot T_{MA}^2 \cdot x_{LB}), \quad (5)$$

где $\Delta T_{MA} = T_{MA} - T$ – термодинамическое отклонение температуры от точки плавления основного компонента.

Поскольку по определению k_{0limB} характеризует область сверхчистого компонента А, задание отношения $\Delta T_{MA} / x_{LB}$ в этой области не представляется возможным, а значит, и нахождение k_{0limB} через простую подстановку значений ΔT_{MA} и x_{LB} в уравнение (5) невозможно. Для дальнейших расчетов выразим изменение температуры от изменения концентрации и, учитывая, что рассматриваются предельные значения при $T \rightarrow T_{MA}$ и $x_{LB} \rightarrow 0$, получим:

$$\left(\frac{d\Delta T_{MA}}{dx_{LB}} \right)_{x_{LB} \rightarrow 0} = (k_{0limB} - 1) \frac{R \cdot T_{MA}^2}{\Delta H_{MA}}. \quad (6)$$

Объединяя (3) и (6), получаем:

$$q_{LB} = (1 - k_{0limB}) \frac{R \cdot T_{MA}^2}{100 \cdot \Delta H_{MA}}, \quad (7)$$

где q_{LB} – коэффициент при линейном члене в уравнении регрессии. За критерий сходимости при этом принято, что поскольку $\Delta T_{MA} = f(x_{LB})$ и $\Delta T_L^* = f(x_{LB}^*)$, а значит, при $x_{LB} \rightarrow 0$, $\Delta T_{MA} = \Delta T_L^*$; $x_{LB} = x_{LB}^* / 100$.

Наконец, из соотношения (7) получаем предельный КР примеси:

$$k_{0limB} = 1 + \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2}. \quad (8)$$

Вышеприведенные выкладки использовались для расчетов k_{0limB} в кадмии, цинке и теллуре.

В таблице приведены значения коэффициентов регрессии для линий ликвидуса в системах Cd, Zn, Te–В и рассчитанные по (8) k_{0limB} для рассмотренных систем основа–примесь.

Для расчетов использовались следующие термодинамические параметры: $R = 8,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\Delta H_{Mcd} = 6,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_{Mzn} = 7,33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_{Mte} = 17,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{Mzn} = 693 \text{ К}$, $T_{Mcd} = 594 \text{ К}$, $T_{Mte} = 723 \text{ К}$ [1].

Необходимо отметить, что предлагаемый метод определения k_{0limB} может быть использован и для простых диаграмм (см. рисунок, а), причем по сравнению с известным методом [1,2] численные расчеты при этом сокращаются в 2 раза, а круг систем, для которых становится возможным определение предельных коэффициентов, значительно расширяется.

В таблице (последняя колонка) также приведены значения предельных КР в кадмии и цинке для отдельных примесей, определенные авторами по методу Кухаржа и др. [1,2]. Результаты расчетов k_{0limB} этих систем представлены в работе [6]. Приведенные данные показывают хорошее совпадение значений k_{0limB} , полученных известным и предлагаемым упрощенным методом.

Также приведены экспериментальные значения равновесных КР примесей k_{0B} в теллуре, получен-

ные при кристаллизации его из расплава методом Чохральского при скорости кристаллизации, равной

0,2 мм/мин, закристаллизовавшейся доле расплава $g = 0,5$ и интенсивном перемешивании расплава [7].

Значения коэффициентов регрессии уравнений линий ликвидуса диаграмм состояния систем Cd, Zn, Te – В и расчетные предельные КР примесей k_{0limB}

Система	p_{LB}	q_{LB}	k_{0limB}	k_{0limB} [6]	k_{0B}^* [7]
Cd – Pb	0,1617	-3,8333	0,19	-	-
Cd – Tl	-0,0300	-4,4985	0,05	-	-
Cd – Na	-0,6176	-2,0467	0,57	-	-
Cd – Sb	-0,3080	-1,9179	0,6	-	-
Cd – Zn	-0,0800	-3,1756	0,35	0,35	-
Cd – Sn	0,0440	-4,0603	0,1	0,096	-
Cd – Hg	-0,0584	-2,6480	0,44	0,42	-
Zn – Ge	-0,0015	-3,6166	0,33	-	-
Zn – Mg	0,0458	-4,8035	0,12	-	-
Zn – Ga	0,1937	-4,4207	0,19	-	-
Zn – Sn	0,1836	-5,0580	0,07	-	-
Zn – Al	0,2875	-4,7623	0,13	0,1	-
Zn – Li	-0,7632	-4,2685	0,22	0,2	-
Te – Pb	-0,0663	-2,1943	0,12	-	-
Te – Na	-0,2577	-2,1732	0,13	-	< 0,15
Te – Ga	0,0379	-1,5032	0,4	-	0,7
Te – Al	0,0218	-2,2306	0,08	-	0,4
Te – Cu	-0,2198	-2,3722	0,05	-	-
Te – Hg	-0,0820	-2,2243	0,11	-	-
Te – S	-0,4108	-2,1990	0,12	-	< 0,23
Te – In	-0,0622	-1,7590	0,3	-	-
Te – Ge	-0,3286	-2,4402	0,02	-	0,07
Te – Sb	-0,2210	-2,4389	0,03	-	0,044
Te – Sn	-0,1454	-2,0745	0,17	-	0,036
Te – As	-0,3774	-2,4835	0,006	-	0,014

* Экспериментальные значения равновесных КР примесей k_{0B} , полученные при кристаллизации теллура из расплава методом Чохральского.

Таким образом, предложен упрощенный расчетный метод, позволяющий определять предельные КР примесей k_{0limB} в металлах, с незначительной растворимостью их в твердом состоянии, заключающийся в сочетании математического анализа формы линии ликвидуса двойной ДС основа – примесь и термодинамического метода. Представлены результаты применения данного метода для расчетов предельных КР примесей k_{0limB} в кадмии, цинке и теллуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Бартел, Э.Буринг, К.Хайн, Л.Кухарж Л. Кристаллизация из расплавов: *Справ. изд./ Пер. с нем.* М.: «Металлургия», 1987, 320 с.
2. L. Kuchar, B. Wozniakova and J. Drapala. Segregation behaviour during the zone melting of refractory metals // *Journal of Crystal Growth*. 1981, 52, p. 359-366.
3. A.Hayes, J. Chipman // *Trans. AIME*. 1939, v. 135, p.85.
4. Мансен, К.Андерко *Структуры двойных сплавов*. Т. 1, 2. М.: «Металлургиздат», 1962, 1480 с.
5. А.Е.Вол, И.К.Каган. *Строение и свойства двойных металлических систем*. Т. IV: Справочник. М.: «Наука», 1979, 576 с.
6. Г.П.Ковтун, А.П.Щербань, О.А.Даценко. Определение предельных коэффициентов распределения примесей k_{0limB} в кадмии и цинке. «*Вопросы атомной науки и техники. Серия. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*», 2002. №1, с. 151-155.
7. Г.П.Ковтун, А.П.Щербань, Ю.В.Горбенко. Рафинирование теллура кристаллизацией из расплава. *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы: Сборник докладов 8-го Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы и сплавы»* Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст», 2002, с. 17–19.

РОЗРАХУНКОВИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ГРАНИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ РОЗПОДІЛУ ДОМІШОК k_{0limB} ПРИ НАПРАВЛЕНІЙ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛІВ

Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, О.А. Даценко

Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій ННЦ ХФТІ, м. Харків, Україна

Запропоновано спрощений розрахунковий метод визначення граничних коефіцієнтів розподілу домішок k_{0limB} у металах з неустановленою або низькою розчинністю їх у твердому стані, який заключається в об'єднанні математичного аналізу форми ліній ліквідуса подвійної діаграми стану основа–домішок і термодинамічного методу. Подані результати застосування даного методу для розрахунків граничних коефіцієнтів розподілу домішок k_{0limB} в кадмії, цинку і телурі.

RATED METHOD DETERMINATION LIMITING DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF ADMIXTURES k_{0limB} DURING THE DIRECTED CRYSTALLIZATION OF METAL

G.P. Kovtun, A.P. Shcherban, O.A.Datzenko

Institute of solid state physics ,material science and technology NSC KIPT Kharkov, Ukraine

The simplification rated method determination of the limiting segregation coefficients of admixtures k_{0limB} in metals with indefinite or low solubility ones in solid state is proposed. The method is in combining of mathematical analysis of double diagram state's liquidus curve base – admixture and the thermodynamical method. The results employment of given method for determination the limiting segregation coefficients of admixtures k_{0limB} in cadmium, zinc and tellurium are presented.