

В. С. Емельянов,
А. И. Евстюхин,
В. А. Шулов

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов инженерно-физических и металлургических специальностей вузов

ББК 34.2
Е60
УДК 669.015.4 (075.8)

Рецензенты:

1. Кафедра физической химии технологии полупроводниковых материалов и особо чистых металлов МНСиС.
2. А. А. Бабад-Захряни.

Емельянов В. С. и др.

Е60 Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов: Учеб. пособие для вузов/В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин, В. А. Шулов.— М.: Энергоатомиздат, 1983. — 144 с., ил.

35 к.

Изложены современные требования к химической и физической чистоте металлов. Дан анализ теории газофазной металлургии, а также современного состояния теории вакуумной металлургии. Рассмотрены теоретические основы процессов направленной кристаллизации и зонной плавки, особенности зонной плавки тугоплавких металлов и сочетания зонной плавки с электропереносом.

Для студентов инженерно-физических и металлургических специальностей вузов.

Е $\frac{2605000000-351}{051(01)-83}$ 54-83

ББК 34.2

6ПЗ

© Энергоатомиздат, 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ

В соответствии с решениями XXVI съезда КПСС в одиннадцатой пятилетке предусмотрено дальнейшее развитие в нашей стране производства особо чистых металлов. Потребность в металлах высокой чистоты возникла в годы технической революции в связи с прогрессом в ряде отраслей новой техники. Бурно развивающаяся атомная техника, полупроводниковая радиоэлектроника, ракетно-космическая техника и другие новые направления науки и техники предъявляют необычайно высокие требования к материалам, в первую очередь к степени их химической и физической чистоты.

Применяемые в атомной технике материалы (ядерное топливо, конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители) должны обладать весьма высокой чистотой по отношению к примесям с большим сечением захвата нейтронов. Такой чистоты нельзя добиться с помощью традиционных методов, давно применяющихся в металлургии. Еще более строгие требования предъявляются к чистоте полупроводниковых и сверхпроводниковых материалов, металлов для конструирования термоядерных установок, лазерных приборов, термоэмиссионных преобразователей, МГД-генераторов и т. п.

В связи с новыми требованиями к чистоте металлов за последние два десятилетия разработаны и внедрены в металлургию новые методы очистки металлов: при гидromеталлургическом обогащении руд и переработке концентратов — сорбция на нонитах и экстракция органическими экстрагентами; при восстановлении очищенных соединений — магнестермия, кальциестермия, восстановление летучих соединений водородом, электролиз расплавленных солей в герметичных электролизерах и другие способы; при глубокой очистке (рафинировании) уже восстановленных металлов — физические и физико-химические методы, которые ранее не применялись или использовались только в лабораторных условиях.

Методы глубокой очистки металлов являются конечной стадией технологии их получения и, как правило, совмещаются с изготовлением поликристаллических или монокристаллических изделий и покрытий различного назначения. Эта завершающая часть длинной технологической цепочки обычно осуществляется уже не на металлургических заводах, а на предприятиях той или иной отрасли производства с использованием весьма сложных физических и физико-химических методов. К таким методам в первую очередь относятся: дистилляция, ректификация и отжиги в глубоком вакууме

(часто «безмасляном»); кристаллизационные методы — зонная плавка, монокристаллизация и др.; методы газофазной и плазменной металлургии — пиролиз в потоке, водородное восстановление, транспортные реакции и реакции в тлеющем разряде или плазме.

Теория этих методов разработана еще недостаточно, причем имеющиеся теоретические работы по отдельным методам или металлам разбросаны в малодоступных литературных источниках.

Первая попытка обобщения таких работ была сделана авторами еще в 1957 г.* За истекшие два с половиной десятилетия произошло развитие и промышленное внедрение этих методов, более глубоко изучена теория процессов, лежащих в их основе, разработана необходимая аппаратура и унифицирована технология получения металлов.

Установлено, что при производстве металлов высокой чистоты требуются особые технологические приемы, особая аппаратура и чистейшие вспомогательные материалы. Совершенно иной должна быть вся обстановка такого производства. Она требует создания условий, исключающих попадание загрязнений из воздуха. Даже руки и дыхание экспериментатора могут стать источником загрязнения. Успех очистки зависит и от аналитического контроля, осуществляемого на всех стадиях, где неприменимыми оказываются обычные аналитические приемы, так как приходится определять исчезающе малые количества примесей (10^{-5} — 10^{-12} %).

В настоящей книге, предназначенной в качестве учебного пособия для студентов вузов, учтены и обобщены данные этих работ, а также использованы результаты собственных исследований авторов.

Книга состоит из четырех разделов, в которых рассматриваются современные требования к чистым металлам, теория газофазной, плазменной и вакуумной металлургии, а также теоретические основы кристаллизационных методов.

Объем и форма изложения книги соответствуют программам инженерно-физических и металлургических специальностей вузов. Книга будет полезна также аспирантам и соискателям, инженерам и научным сотрудникам, работающим в области получения высокочистых металлов, покрытий и прецизионных сплавов различного назначения.

Авторы

* Методы получения чистых металлов. Сб. статей под ред. чл.-корр. АН СССР В. С. Емельянова и д-ра техн. наук А. И. Евстюхина. М., Изд-во иностр. лит., 1957. 384 с.

ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ**1.1. ПРИМЕНЕНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО**

Необходимость в металлах высокой степени чистоты обусловлена потребностями как промышленности, так и науки. Однако до начала 40-х годов XX века не было стимула для производства высокочистых металлов. Физиками было получено в небольших количествах только высокочистое серебро для точного определения атомного веса элемента, которое служило в качестве международного эталона. Методом фракционной дистилляции производился также высокочистый цинк, содержащий менее 0,005 % примесей. Это привело к важному техническому достижению -- введению цинка в сплавы для крупных автомобильных деталей, отливаемых под давлением. Более чистый металл в отличие от обычного цинка был коррозионно-стойким и давал прочные дешевые сплавы для производства прецизионного литья.

Было также известно, что и другие металлы в чистом состоянии более коррозионно-стойки, чем в состоянии технической чистоты. В послевоенный период спрос на чистые металлы сильно возрос в связи с начавшейся научно-технической революцией. Чистые металлы потребовались и стали производиться для трех передовых отраслей науки и техники, от которых зависела экономика, техническое перевооружение промышленности и прогресс военной техники: 1) атомная техника, потребовавшая создания крупномасштабных производств в необычно чистом виде таких новых материалов, как уран и его изотопы, плутоний и другие нуклиды, литий и его изотопы, цирконий реакторной чистоты, высокочистый бериллий и др. Многие из этих металлов ранее не производились, остальные применялись лишь в лабораторных условиях; 2) сверхзвуковая реактивная авиация и ракетно-космическая техника, потребовавшие создания производств жаропрочных сплавов не на основе железа и никеля, а на основе тугоплавких металлов (титан, молибден и др.), которые нужно было получать в более чистом состоянии; 3) электронно-вакуумное приборо- и машиностроение для радио- и вычислительной техники, потребовавшие создания производств полупроводниковых, сверхпроводниковых и других материалов необычайно высокой чистоты (монокристаллические слитки германия, кремния, прецизионные сплавы ниобия и титана, покрытия и пленки из арсенида галлия, селенида индия и др.).

По мере дальнейшего развития новой техники роль чистых металлов и других материалов на их основе еще более возрастет. Производство особо чистых и легированных порошков металлов

для изготовления изделий прессованием и спеканием, минуя превращение их в слитки, получит дальнейшее развитие. Порошковая металлургия железа, производимого газозащитным методом прямого восстановления очищенной железной руды, постепенно будет вытеснять менее экономичную и загрязняющую окружающую среду доменную металлургию. Будет создано производство ультрадисперсных порошков металлов методом распыления расплавленных металлов со сверхзвуковой скоростью, при котором затвердевание мельчайших жидких капель металла происходит за миллионные доли секунды. Такие порошки требуются для изготовления молекулярных фильтров, диффузионных покрытий, металлических зеркал и для исследований свойств металлов в аморфном состоянии.

Получит дальнейшее развитие производство новых композиционных материалов с пластичной матрицей из особо чистых тугоплавких металлов (хрома, титана и др.). Будут применяться крупные монокристаллические отливки из особо чистых тугоплавких металлов и прецизионных сплавов, а также монокристаллические изделия и покрытия. Методы газозащитной и плазменной металлургии получат дальнейшее развитие и применение для изготовления изделий из особо чистых металлов, сплавов и интерметаллидов.

1.2. СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ МЕТАЛЛОВ

Развитие новых отраслей науки и техники все настоятельнее требует создания материалов с заданными свойствами, в связи с чем ставится задача разработки теории и установления экспериментальных закономерностей, на основе которых можно было бы прогнозировать металлические и неметаллические сплавы и композиции с требующимися эксплуатационными характеристиками. Изыскиваются пути и способы решения этой важнейшей и пока еще далеко не решенной проблемы. Однако уже совершенно ясно, что решить ее можно, только опираясь на знание истинных свойств высокочистых металлов, которые могут сильно изменяться в зависимости от содержания отдельных примесных элементов и способа получения металла. Современная физика твердого тела подсказывает, что истинные электрофизические, механические, коррозионные и другие свойства металлов и неметаллов проявляются только в том случае, когда они имеют высокую химическую и физическую степень чистоты, при этом надо иметь в виду, что абсолютно чистые вещества в настоящее время еще не получены и их можно представить себе только теоретически. В реальной же действительности абсолютно чистых металлов и веществ нет, а есть только металлы и вещества, в большей или меньшей степени приближающиеся к абсолютной чистоте.

Химическая чистота. Как известно, по требованиям «обычной» техники учитывается только общая химическая чистота металлов и допустимое суммарное содержание примесных элементов в них определяется десятками, редко сотыми долями процента. Так, например, чистота таких технически важных металлов,

как железо, алюминий, магний, медь, никель, олово, свинец, цинк, оценивается содержанием основного металла в пределах 99,0—99,9 %.

Для применения металлов в новых областях техники такая степень химической чистоты совершенно недостаточна.

Кроме общей чистоты эти металлы должны отвечать требованиям и так называемой целевой чистоты, которая ограничивается содержанием отдельных нежелательных по каким-либо причинам примесных элементов. Целевую чистоту металлов и веществ обычно принято оценивать в единицах *ppm** (частей на миллион) и *ppb*** (частей на миллиард).

Так, используемые в атомной технике топливные и конструкционные материалы должны отвечать требованиям так называемой ядерной чистоты, по которым содержание в них примесей с большим эффективным сечением поглощения тепловых нейтронов (бор, кадмий, гафний, гадолиний и др.) должно быть не более 10^{-5} – 10^{-6} % (1 атом примесного элемента на 10^7 – 10^8 атомов основного металла).

В табл. 1.1 для сравнения приведены значения эффективных поперечных сечений поглощения тепловых нейтронов (σ_a) для

Таблица 1.1. Эффективные поперечные сечения поглощения тепловых нейтронов и температуры плавления ряда важнейших элементов (природная смесь изотопов)

Малое эффективное сечение ($< 1,0$ б)			Промежуточное эффективное сечение (1,0–10 б)			Большое эффективное сечение (> 10 б)		
Элемент	σ_a , б	$T_{пл}$, °С	Элемент	σ_a , б	$T_{пл}$, °С	Элемент	σ_a , б	$T_{пл}$, °С
Кислород	0,0002	—	Цинк	1,1	419	Марганец	13	1245
Деутерий	0,00046	—	Ниобий	1,1	2415	Вольфрам	19	3395
Углерод	0,0045	—	Барий	1,2	704			
Бериллий	0,009	1287	Стронций	1,2	770	Тантал	21	2996
Фтор	0,01	—	Азот	1,8	—	Хлор	32	—
Висмут	0,032	271	Калий	2,0	64	Кобальт	35	1495
Магний	0,059	651	Германий	2,3	958	Серебро	60	960
Кремний	0,13	1430	Молибден	2,4	2625	Литий	67	186
Фосфор	0,19	44	Железо	2,43	1539			
Свинец	0,17	327	Галлий	2,7	29,7	Золото	97	1963
			Хром	2,9	1890	Гафний	115	2220
Цирконий	0,18	1845	Таллий	3,3	300	Ртуть	380	—38,9
Алюминий	0,22	660	Медь	3,6	1083	Придий	440	2454
Водород	0,33	—	Никель	4,5	1455	Бор	770	2300
Кальций	0,43	850	Теллур	4,5	450	Кадмий	2500	321
						Европий	4300	1150
Натрий	0,49	98	Ванадий	4,7	1710	Самарий	6500	1052
Сера	0,49	49	Титан	5,6	1725	Гадолиний	44 000	1950
Олово	0,65	232	Сурьма	6,4	630			

* *ppm* — 10^{-6} %.

** *ppb* — 10^{-9} %.

наиболее широко применяемых и наиболее часто встречающихся как примеси элементов.

Как видно из табл. 1.1, из всех тугоплавких металлов наиболее подходящим для использования в конструкциях ядерных реакторов является цирконий, почти прозрачный для нейтронов ($\sigma_a = 0,18$ б) и имеющий высокую коррозионную и радиационную стойкость. Однако цирконий в природе сопутствует его химический аналог -- гафний ($\sigma_a = 113$ б), поэтому цирконий, получаемый по обычной металлургической технологии, содержит в себе в качестве примеси весь сопутствующий гафний и его $\sigma_a = 67$ б. Для использования в ядерной технике потребовалось разработать специальную технологию, по которой содержание гафния в природном цирконии уменьшается от 1,8--2,0 до 0,05 %. Однако такая чистота циркония в ряде случаев оказывается недостаточной, и в настоящее время ведутся исследования для разработки более совершенной и экономичной технологии разделения циркония и гафния, с помощью которой можно было бы уменьшить содержание гафния в цирконии еще на один порядок.

Материалы для ракетно-космической техники и электронных приборов, работающих в условиях глубокого вакуума, должны отвечать требованиям в вакуумной чистоты по отношению к неметаллическим примесям -- 10^{-6} -- 10^{-9} % (примеси внедрения) и 10^{-4} -- 10^{-5} % по отношению к летучим металлическим примесям.

Так как детали аппаратов ракетно-космической техники должны иметь также высокую длительную прочность, то они обычно изготавливаются из сплавов не на основе железа, а на основе тугоплавких металлов (титан, ниобий, тантал, молибден, вольфрам и др.). Эти металлы очень чувствительны к примесям внедрения, которые ответственны за их низкотемпературную хрупкость. Поэтому их очистка от примесей внедрения (O, N, H и C) должна быть особенно высокой, выше предела растворимости примеси внедрения в данном металле (табл. 1.2). Однако прочность металлов при

Таблица 1.2. Предполагаемые значения предела растворимости примесей внедрения в металлах VA и VIA подгрупп*

Металл	Предельное массовое содержание примеси, %			
	Водород	Углерод	Азот	Кислород
Ванадий	1	0,1	0,5	0,3
Ниобий	0,9	0,01	0,03	0,1
Тантал	0,4	0,007	0,1	0,02
Хром	10^{-5} -- 10^{-4}	10^{-5} -- 10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
Молибден	10^{-5}	10^{-5} -- 10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
Вольфрам	Не обнаружено	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}

* Основаны на оценке равновесной растворимости, когда коэффициент диффузии $D = 10^{-11}$ см²/с.

такой глубокой очистке резко снижается. Поэтому для повышения жаропрочности в чистые тугоплавкие металлы намеренно вводят легирующие элементы.

Отсюда, на первый взгляд, следует, что нет необходимости добиваться высокой чистоты отдельных компонентов жаропрочных сплавов. В действительности это не так, поскольку наряду с наличием полезных добавок в сплаве должны отсутствовать вредные примеси, да и полезные добавки (легирующие элементы) допустимы лишь в строго определенных количествах. Поэтому сам тугоплавкий металл (матрица) и легирующие его добавки должны быть очищены до очень высокой степени чистоты, иначе нельзя будет управлять процессом сплавления и получать сплавы с высокими эксплуатационными характеристиками.

Материалы для сверхпроводниковой и полупроводниковой техники должны иметь сверх- и полупроводниковую чистоту. Из сверхпроводящих материалов делают соленоиды для получения сильных магнитных полей (напряженностью 150 000 Э и выше). Современный сверхпроводящий магнит массой 1 кг создает магнитное поле, по мощности равное полю 20-тонного магнита с железным сердечником. Сверхпроводящие сплавы и покрытия в технике изготавливаются на основе высокочистого ниобия. Его сверхпроводящие характеристики (критические температуры и токи, интенсивность и однородность магнитного поля, экранирующая способность и др.) ухудшаются из-за загрязнений примесями. Поэтому содержание примесей в ниобии допускается в количестве не более 10^{-6} — 10^{-7} %.

Наиболее жесткие требования к чистоте веществ предъявляются электроникой. Создание надежно работающих электронных приборов с высокими характеристиками всецело зависит от химической чистоты и совершенства кристаллической структуры применяемых в них исходных веществ. В них допускается присутствие примесей в количестве не более 10^{-6} — 10^{-8} %, а в отдельных случаях - не более 10^{-9} — 10^{-12} %. Приготовление крупных высокочистых и совершенных по форме кристаллов германия и кремния имеет чрезвычайно важное значение для микроэлектроники, в которой создание радиосхем непосредственно в кристаллах сводится к точному, непрерывно контролируемому введению в чистейшие полупроводниковые кристаллы германия и кремния электроактивных примесей (элементов IIIB и VB подгрупп).

При наличии строго дозируемых примесей, вводимых в точно намеченные места кристаллической решетки, создаются различные по электрическим свойствам зоны, которые могут выполнять функции резисторов, конденсаторов, полупроводниковых диодов, триодов и т. п.

Совокупность этих зон образует в полупроводниковом кристалле радиоэлектронную «твердую схему» без внутренних соединений, что позволяет с помощью полупроводниковых приборов преобразовывать переменный ток в постоянный, усиливать высокочастотные колебания, генерировать радиоволны (заменяя радиолампы),

преобразовывать тепловую и ядерную энергию в электрическую, решать различные задачи автоматик, телеуправления и конструирования ЭВМ.

Влияние малого содержания примесей на электрофизические и другие свойства наглядно иллюстрируется именно на примере полупроводниковых материалов. После очистки от примесей монокристаллы германия и кремния легируются небольшим количеством тех или иных элементов (доноров или акцепторов электронов) для придания полупроводнику электронной или дырочной проводимости, при этом достаточно полно очищенный от примесей полупроводник должен обнаруживать при комнатной температуре собственную проводимость. В этом случае число примесных носителей тока ($n_{\text{прим}}$) должно быть меньше числа собственных носителей тока ($n_{\text{собств}}$) полупроводника. Число собственных носителей тока в полупроводниках определяется уравнением

$$n_{\text{собств}} = A \exp(-E/kT), \quad (1.1)$$

где A — коэффициент, зависящий от природы полупроводника; k — постоянная Больцмана; E — ширина запрещенной зоны*; T — температура, К.

Значения $n_{\text{собств}}$, вычисленные по этому уравнению, составляют для германия $1,95 \cdot 10^{15}$ и для кремния $1,27 \cdot 10^{10}$ эл/см³. Очевидно, что число примесных носителей тока в 1 см³ полупроводника не должно превышать эти величины для хорошо очищенных германия и кремния.

Если принять, что каждый атом примеси дает один носитель тока (электрон, дырку), то атомное содержание примесей (%) в германии полупроводниковой чистоты должно быть не более $1,95 \cdot 10^{15} \cdot 100 / 4,52 \cdot 10^{22} = 4,3 \cdot 10^{-8}$, а в кремнии не более $1,27 \cdot 10^{10} \cdot 100 / 5 \cdot 10^{22} = 2,5 \cdot 10^{-11}$, где $4,52 \cdot 10^{22}$ и $5 \cdot 10^{22}$ — число атомов в 1 см³ для германия и кремния соответственно.

Столь высокая чистота полупроводниковых материалов необходима для проявления и использования их электрических свойств. Однако это возможно только тогда, когда достигнута их собственная проводимость, т. е. когда указанное ничтожно малое количество примесей, остающееся в полупроводнике, не может оказывать сколько-нибудь заметного влияния на его электрические свойства. Насколько велико влияние примесей на электропроводность полупроводниковых материалов, можно видеть также из того, что уже 1 % атомов примеси увеличивает их проводимость при комнатной температуре в миллион раз.

Физическая чистота. Для использования металлов в новой технике и выявления их истинных свойств не менее важную роль иг-

* Запрещенная зона расположена между валентной зоной и зоной проводимости. Ее ширина ΔE равна энергетическому барьеру, который должен преодолеть электрон полупроводника, чтобы сообщить ему проводимость. ΔE у различных полупроводников имеет значения от нескольких десятых до 2,0 эВ, у изоляторов $\Delta E > 2,0$ эВ, у металлов $\Delta E = 0$.

раст также физическая чистота металлов, т. е. отсутствие искажений кристаллической решетки.

Известно, что даже в монокристаллическом состоянии, когда исключены такие крупные участки кристаллических искажений, как границы зерен, существенную роль играют дефекты решетки другого рода, атомы внедрения, вакансии и дислокации (линейные искажения кристаллической решетки в результате удаления ча-

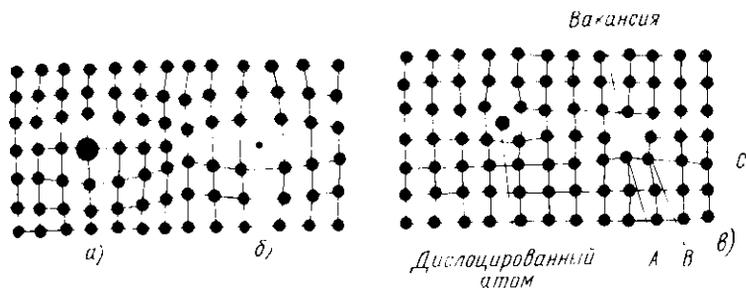


Рис 1.1. Искажения кристаллической решетки:

a - растворы замещения, *b* - растворы внедрения; *a* - схема «дырочного» механизма самодиффузии урана; А - атом, перемещающийся на место вакансии; В - атом, перемещающийся на место атома А; С - атом, перемещающийся на место атома В

сти ее плоскости) *, при этом в местах дислокаций правильные ряды атомов неточно сочленяются один с другим, как это показано на шариковой модели структуры кристалла. Физическая и химическая чистота металлов тесно связаны между собой, так как примеси чужеродных атомов растворяются в основном металле, образуя твердые растворы замещения и внедрения (рис. 1.1), при этом они искажают кристаллическую решетку и сильно изменяют свойства металла. Даже очень небольшое количество примеси (10^{-6} %) вызывает огромное количество нарушений в строении кристаллической решетки, так как число атомов основного металла в 1 см^3 равно $10^{22} - 10^{24}$. Так, если в каком-либо металле такой примесью является кремний, то при указанном содержании количество его атомов, а следовательно, и число мест нарушения кристаллической решетки в 1 см^3 основного металла составят $10^{-6} \cdot 2,35 / 28 \times 1,65 \cdot 10^{24} - 10^{17}$, где 2,35 - плотность кремния; 28 - его атомная масса; $1,65 \cdot 10^{24}$ - масса атома водорода, г.

Часто примеси в кристалле вступают во взаимодействие, образуя двойные и более сложные комплексы. Примеси могут физически или химически адсорбироваться с образованием тончайших монослоев и вполне видимых пленок. Особенно склонен к адсорбции кислород. Существенную роль при этом играют радиус атома

* Линейные дефекты (дислокации) нарушают правильное чередование атомных плоскостей, причем экстроплоскость имеется только у краевой дислокации, а при винтовой дислокации кристалл состоит из единственной атомной поверхности.

примесного элемента, его заряд, взаимодействие с другими структурными элементами решетки.

Из вышесказанного следует, что чем выше химическая чистота металла, тем выше и его физическая чистота, т. е. в нем меньше мест нарушений (дефектов) кристаллической решетки за счет атомов внедрения и замещения.

Бездефектные же металлы, как показывают исследования питевидных кристаллов (так называемых «усов»), обладают прочностью, приближающейся к теоретической, и открывают исключительно большие возможности для создания композиционных материалов, которые имеют важное практическое применение в новой технике.

Монокристаллические «усы» (нити) высокочистого железа толщиной менее 0,1 толщины человеческого волоса обладают прочностью на разрыв около 70 000 кг/мм², близкой к теоретической прочности этого элемента и значительно превышающей прочность любого известного нам металла или сплава.

Из теории следует, что при таком небольшом диаметре кристалла структура особо чистого железа является достаточно совершенной, чтобы достичь предельных значений характеристик этого элемента. Таким образом, для получения «бездефектной» кристаллической структуры металлов необходимо прежде всего решить задачу глубокого удаления из них примесей. Поэтому способы, применяемые для достижения высокой химической чистоты этих металлов, должны играть большую роль и при получении сверхпрочных бездефектных металлов, характеризующихся идеальным строением кристаллической решетки.

1.3. ОБЩАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Получение чистых металлов и полупроводников осуществляется обычно в две стадии: на первой проводится глубокая очистка промежуточных соединений, получаемых из концентратов руды, на второй — дополнительная очистка (рафинирование) восстановленных из этих соединений металлов или полупроводников.

Обычная металлургическая схема получения металлов включает в себя обогащение рудного сырья до концентрата, разложение концентрата и отделение посторонних элементов, восстановление соединений до металла.

Необходимость обогащения рудного сырья до концентрата, в котором содержание основного металла повышается до 50—90 %, вызывается относительно низким содержанием его в руде, а в ряде случаев очень малой распространенностью металлов в земной коре.

Как видно из таблицы 1.3, по мере возрастания атомного номера Z распространенность элементов в земной коре резко убывает и обогащение их рудного сырья до концентрата становится все сложнее. Например, обогащение находящихся в конце табли-

Таблица 1. 3. Распространенность некоторых элементов в земной коре (по А. П. Виноградову, 1962 г.)

Атомный номер	Элемент	Массовое содержание в земной коре, %	Атомный номер	Элемент	Массовое содержание в земной коре, %
3	Литий	$3,2 \cdot 10^{-3}$	57	Лантан	$1,8 \cdot 10^{-3}$
4	Бериллий	$3,8 \cdot 10^{-4}$	58	Церий	$7 \cdot 10^{-3}$
22	Титан	$6 \cdot 10^{-1}$	59	Прозеродим	$9 \cdot 10^{-4}$
23	Ванадий	$1,5 \cdot 10^{-2}$	60	Неодим	$3,7 \cdot 10^{-3}$
29	Медь	$4,7 \cdot 10^{-3}$	63	Европий	$1,3 \cdot 10^{-4}$
31	Галлий	$1,9 \cdot 10^{-3}$	72	Гафний	$1 \cdot 10^{-4}$
32	Германий	$1,4 \cdot 10^{-4}$	73	Тантал	$2,5 \cdot 10^{-4}$
39	Иттрий	$2,8 \cdot 10^{-3}$	75	Рений	$1 \cdot 10^{-7}$
40	Цирконий	$1,7 \cdot 10^{-2}$	80	Ртуть	$7 \cdot 10^{-6}$
41	Ниобий	$2 \cdot 10^{-3}$	82	Свинец	$1,6 \cdot 10^{-3}$
47	Серебро	$7 \cdot 10^{-6}$	90	Торий	$1,3 \cdot 10^{-3}$
49	Индий	$2,5 \cdot 10^{-6}$	92	Уран	$2,5 \cdot 10^{-4}$
50	Олово	$2,5 \cdot 10^{-4}$			

цы Д. И. Менделеева радиоактивных металлов U ($Z=92$) и Th ($Z=90$) стало возможным только при использовании сорбционных ионообменных смол, которые ранее употреблялись только для химико-аналитических определений.

Для достижения эффективного обогащения при невысоких экономических затратах в промышленности наиболее часто применяют следующие методы: ручная рудоразработка, обогащение по твердости, крупности или форме кристаллов, обогащение по трению, гравитационное обогащение, флотационное обогащение, магнитное обогащение и электростатическое обогащение.

Наиболее часто применяются гравитационное, флотационное, магнитное и электростатическое обогащения.

Разложение или вскрытие концентратов производится гидрометаллургическими и пирометаллургическими методами в зависимости от прочности минералов, в которые входит извлекаемый металл. Для менее прочных минералов используются гидрометаллургические методы вскрытия: растворение концентратов в минеральных кислотах, а иногда в щелочах. Более прочные минералы вскрываются пирометаллургическими методами: сплавлением с активными флюсами при высокой температуре с последующим выщелачиванием водой. В том и другом случае в раствор кроме основного извлекаемого металла переходит большое количество (иногда на два порядка больше, чем основного) сопровождающих его элементов. Затем из этих бедных по извлекаемому металлу и богатых по примесям растворов получают соединения извлекаемого металла.

Для получения металлов высокой чистоты из этих соединений, обычно имеющих техническую чистоту, последние подвергаются тонкой очистке.

Способы тонкой очистки весьма многочисленные и основаны на различии в физико-химических свойствах соединений извлекаемого металла и примесей. Основными из них являются следующие.

Методы, основанные на различии в растворимости каких-либо соединений, — кристаллизация солей из растворов, жидкостная экстракция с применением органических экстрагентов, направленная и зонная перекристаллизация из расплавов, селективное осаждение.

Методы, использующие различия в летучести элементов и их соединений, — дистилляция, сублимация и ректификация.

Методы, использующие различия в термической стойкости летучих соединений, — рафинирование с помощью транспортных реакций и дистилляции в виде субсоединений.

Методы, использующие различия в сорбционной способности, — адсорбция, ионный обмен и хроматография.

Восстановление очищенных соединений (окислов и галогенидов) до металлов производится двумя методами: металлотермическим восстановлением соединений активными металлами — магнием, кальцием или натрием (в редких случаях для восстановления окислов Mo, W и Re применяется водород); электролизом с нерастворимым анодом из водных растворов или расплавленных солей в герметичных электролизерах.

Рафинирование полученных из очищенных соединений металлов и полупроводников производится вакуумной дистилляцией или ректификацией, зонной перекристаллизацией, методом термической диссоциации нестойких соединений (иодидное рафинирование, перегонка через субсоединения с последующим их диспропорционированием), электролитическим рафинированием в водных растворах или расплавленных солях, индукционной, вакуумной или дуговой плавкой в автопечах, электрошно-лучевой плавкой в глубоком вакууме для отгонки легколетучих металлических и неметаллических примесей.

Выбор того или иного метода рафинирования диктуется физико-химическими свойствами каждой группы металлов и каждого индивидуального элемента. Например, легкие металлы первой и второй групп периодической системы, имеющие относительно высокую упругость пара (литий, натрий, калий, магний, кальций), обычно рафинируют методом вакуумной дистилляции. Элементы-полупроводники (германий и кремний), а также тугоплавкие металлы (вольфрам и молибден) обычно рафинируют методом зонной перекристаллизации, который позволяет одновременно получать их в монокристаллическом состоянии. Тугоплавкие металлы IVA подгруппы (титан, цирконий, гафний, торий) обычно рафинируют иодидным методом, а металлы VA подгруппы (ниобий, тантал и ванадий) — плавкой в электрошно-лучевых печах.

При электролитическом рафинировании, а также при восстановлении оксидов водородом и в ряде случаев металлотермического восстановления тугоплавкие металлы получают в виде порошков. Компактные металлы из порошков тугоплавких металлов получают методами порошковой металлургии - прессованием порошков и последующим их спеканием или горячим прессованием, когда операции прессования и спекания совмещены.

ГЛАВА 2

ГАЗОФАЗНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

Термин «газофазная металлургия» впервые был введен Мондом вскоре после того, как в 1889 г. он открыл легко разлагающийся карбонил никеля $Ni(CO)_4$ и осуществил пиролиз последнего для производства никеля. Позднее было показано, что химическое осаждение металлов из газовой фазы является универсальным и относительно дешевым методом получения многих редких, тугоплавких и радиоактивных металлов в виде массивных прутков, порошков, монокристаллов, пленок, покрытий, заготовок для изделий и даже целых изделий и узлов аппаратов и приборов. Было также установлено, что осаждение металлов из газовой фазы может быть проведено с помощью реакций восстановления летучих соединений водородом и при использовании химических транспортных реакций.

Метод химических транспортных реакций оказался одним из эффективнейших способов очистки металлов от наиболее часто встречающихся и вредных неметаллических примесей (кислород, азот, углерод, водород), а также от примесей ряда металлов, газообразные соединения которых отличаются по свойствам от аналогичных соединений очищаемого металла.

В 1925 г. ван Аркель и де Бур в лабораторных масштабах впервые получили этим методом (пониженное рафинирование) в весьма чистом состоянии многие металлы IVA, VA и VIA подгруппы таблицы Менделеева, у которых ранее не наблюдали характерных металлургических свойств.

Четверть века спустя этот метод был применен в промышленных и опытных условиях для получения ряда важных металлов, в том числе циркония, титана, гафния и тория (IVA подгруппа), ванадия, ниобия и тантала (VA подгруппа), хрома, молибдена, вольфрама и урана (VI подгруппа), а также ряда металлов из других групп.

В начале 1960-х гг. химическое осаждение из газовой фазы стали применять также для получения полупроводниковых покрытий и эпитаксиальных слоев в электронике и других отраслях новой техники, для приготовления бездефектных «усов» и крупных монокристаллов некоторых металлов, для получения различных со-

единений со специальными свойствами, для производства жаростойких, сверхпроводящих барьерных и других покрытий (рис. 2.1). Как видно из рис. 2.1, химическое осаждение из газовой фазы осуществляется с помощью транспортных реакций, реакций термической диссоциации в потоке (широлиз), реакций восстановления газобразных соединений водородом.

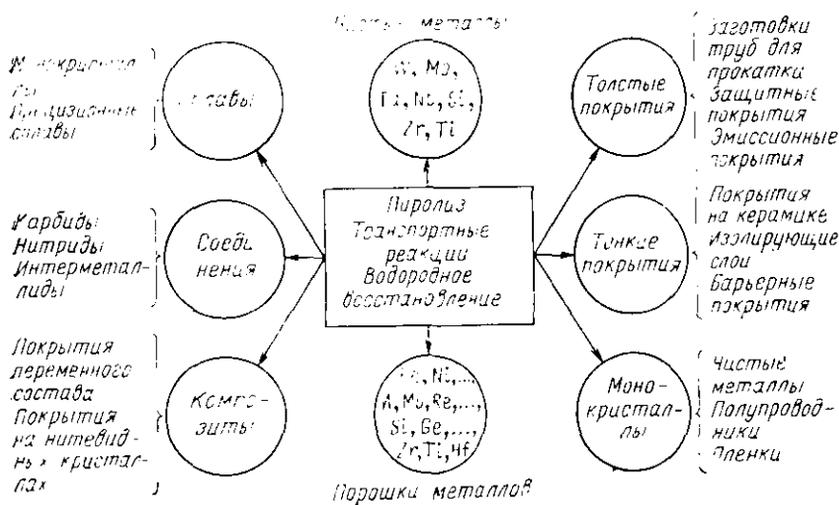


Рис. 2.1. Области применения химического осаждения из газовой фазы

Все три варианта химического осаждения из газовой фазы имеют ряд преимуществ перед получившими в последнее десятилетие применение физическими методами (испарение металлов в вакууме с последующей конденсацией, плазменное напыление и др.). К этим преимуществам обычно относят: более низкую температуру, чем требуется для испарения и напыления металлов; более высокую скорость осаждения, чем при физических методах; более высокую рассеивающую способность, благодаря которой можно наносить равномерные по толщине и структуре покрытия на изделия сложной конфигурации (например, на внутренние поверхности труб и т. п.); возможность получения различных соединений, в том числе и тугоплавких, с требуемой структурой и стехиометрией; возможность обеспечения хорошей адгезии с подложкой путем химического травления последней в газовой фазе непосредственно в реакционном объеме перед проведением процесса осаждения; возможность регулирования толщины осадка (покрытия) посредством осаждения или растворения при изменении режима процесса; возможность получения металлов в более чистом виде, чем другими методами; возможность регулирования свойств осажденных металлов путем введения модификаторов.

2.2. МЕТОД ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

Основные понятия и определения

Сущность метода химических транспортных реакций заключается в том, что твердое или жидкое вещество реагирует с газовой фазой по обратимой химической реакции с образованием легколетучих соединений, которые, поступая в зону с другими условиями химического равновесия, разлагаются с выделением исходного вещества.

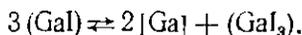
Внешне химические транспортные реакции напоминают сублимацию. Однако принципиальное различие этих процессов состоит в том, что при протекании химической транспортной реакции в газовой фазе находится не само кристаллизующееся вещество, а его летучие соединения с газовым растворителем, который обычно называют транспортирующим агентом (иод, хлор, бром, фтор). Это позволяет проводить перегонку вещества при более низких температурах по сравнению с обычной дистилляцией. Движущей силой транспортных реакций является наличие в системе разных условий равновесия в зонах синтеза (зона исходного металла-сырья) и осаждения (зона подложки). На практике различие в условиях равновесия обычно достигают или поддерживанием градиента температуры, или изменением соотношения парциальных давлений газообразных веществ за счет подмешивания какого-либо компонента. По этому признаку химические транспортные реакции можно разделить соответственно на неизотермические и изотермические.

Изотермический транспорт может происходить как в зону с более высокой температурой, так и в противоположном направлении. Направление транспортной реакции можно определить по знаку изменения энтальпии, так как согласно принципу Ле-Шателье в холодной зоне будут идти экзотермические процессы, а в горячей — эндотермические (более строго в данном случае следует говорить о знаке изменения свободной энергии Гиббса). Обычно перенос в горячую зону осуществляется по реакции термической диссоциации, например



где круглыми скобками обозначены газообразные вещества, а квадратными — твердые (в дальнейшем будем придерживаться этих обозначений).

Перенос в холодную зону происходит чаще всего по реакции диспропорционирования, например



Специфической особенностью транспортных реакций является существенная очистка металлов от примесей замещения и внедрения. Особенно эффективен метод химических транспортных реакций для очистки веществ от таких примесей, как кислород, азот, водород и углерод. Очистка (рафинирование) во время переноса происхо-

дит по нескольким причинам: 1) примеси не взаимодействуют с транспортирующим агентом; 2) примеси образуют с транспортирующим агентом нелетучие соединения; 3) образующиеся летучие соединения примесей устойчивы при условиях осаждения рафинируемого вещества; 4) сама примесь весьма летуча и сублимирует из осадка.

В первых двух случаях примеси остаются на поверхности сырья в виде шлаков (очистка наиболее глубокая). В третьем случае при-

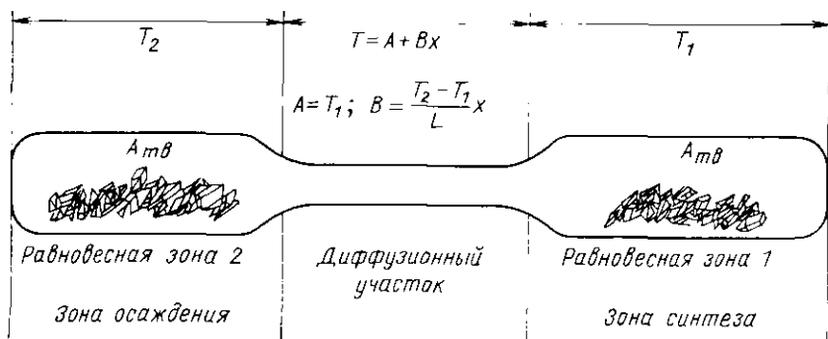


Рис. 2.2. Схема аппарата типа запятой ампулы

меси переходят в газовую фазу и ведут себя аналогично инертному газу, замедляя процесс транспорта металла. В этом случае очистка менее эффективна, чем в первых двух, поскольку молекулы примесей все же попадают в зону осаждения.

Перенос различных веществ с помощью химических транспортных реакций осуществляется в широком интервале давлений — от 10^{-8} до 10^{-2} Па. Поэтому в соответствии с геометрическими размерами аппаратов и величинами давлений перенос может осуществляться всеми возможными механизмами массопередачи — молекулярным потоком, диффузией, свободной или вынужденной конвекцией. Исходя из требований практики осаждение веществ из газовой фазы с помощью химических транспортных реакций проводят в трех разных по конструкции типах аппаратов — аппарате типа запятой ампулы (рис. 2.2), аппарате ван Аркеля и де Бура (рис. 2.3) и аппарате с псевдозамкнутым объемом (рис. 2.4).

В замкнутых системах чаще всего получают монокристаллы чистых металлов, а также проводят подднное рафинирование металлов. Принцип работы замкнутой транспортной системы рассмотрим на примере аппарата для подднного рафинирования металлов по ван Аркелю и де Буру (рис. 2.3). Иод (или другой транспортирующий агент) взаимодействует с исходным материалом (металлом), образуя газообразные йодиды, которые, достигая накаливаемой электрическим током до высоких температур (1300—2300 К) инги-подложки, диссоциируют с выделением на ней металла-осадка, а образовавшийся при этом свободный йод

снова взаимодействует с сырьем, замыкая цикл транспортной реакции. Определяющими процессе параметрами в данном случае являются температуры испарителя $T_{исп}$, зоны сырьевого металла T_1 и зоны осаждения T_2 .

При проведении процессов химического транспорта металлов в аппарате с замкнутым объемом суммарное давление в системе, задаваемое температурой самого холодного участка (испарителя) при наличии в последнем исходной конденсированной фазы (твер-

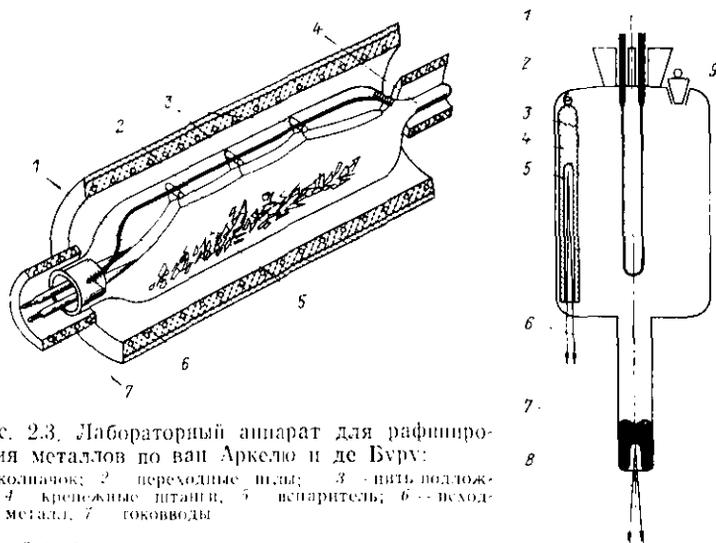


Рис. 2.3. Лабораторный аппарат для рафинирования металлов по ванн Аркелю и де Бурв:

1 - колпачок; 2 - переходные шты; 3 - вилы подложка; 4 - крепежные литаны; 5 - испаритель; 6 - исходный металл; 7 - тоководы

Рис. 2.4. Схема кварцевого аппарата типа псевдозамкнутого объема:

1 - тоководы; 2 - кварцевый сухой шлиф; 3 - подложка; 4 - исходный металл; 5 - термомпара; 6 - испаритель; 7 - галоген или галогенид; 8 - термомпара; 9 - электромагнитный клапан

дых галогена или галогенида), во время проведения эксперимента должно оставаться постоянным. Однако практика показывает, что в ряде случаев суммарное давление в системе в процессе проведения эксперимента непрерывно растет. Это не позволяет добиваться высокой воспроизводимости результатов опытов и получать осадки с заданными свойствами. Такое возрастание давления вызвано накапливанием примесных соединений в газовой фазе, имеющих высокие упругости соответствующих паров. С целью проведения процессов транспорта при постоянном давлении А. И. Евстюхиным, Д. Д. Абаниным и И. И. Гавриловым был разработан способ псевдозамкнутого объема. При осуществлении транспорта металлов в аппарате с псевдозамкнутым объемом электромагнитный клапан (см. рис. 2.4) позволяет периодически по мере накопления примесей в газовой фазе автоматически удалять их из реакционного объема и проводить процессы осаждения при постоянном давлении.

Определение лимитирующей стадии процесса получения металлов методом химических транспортных реакций

Процесс химического транспорта металлов является одним из наиболее сложных и недостаточно изученных процессов газофазной кристаллизации. Как полагают, осаждение металлов методом химических транспортных реакций протекает через следующие стадии: поверхностные процессы (в том числе химические реакции, поверхностная диффузия и т. д.) на сырьевом металле, десорбция продуктов реакций на сырье, перенос реагентов в зону осаждения, адсорбция реагентов на подложке, поверхностные процессы на подложке (химические реакции, поверхностная диффузия, встраивание вещества в решетку и т. д.), десорбция побочных продуктов реакций, перенос продуктов реакций из зоны осаждения в зону синтеза.

Эти стадии могут протекать последовательно, и если какая-нибудь из них медленнее остальных, то она-то и будет определять общую скорость процесса. Такую стадию называют лимитирующей. Другие стадии могли бы протекать и с более высокими скоростями, однако из-за последовательного характера процесса их стационарная скорость будет определяться скоростью лимитирующей стадии. К. Л. Денбиг, анализируя процессы роста кристаллов из газовой фазы, подчеркнул необходимость различать последовательные и параллельные стадии процесса. В то время как скорость совокупности последовательных стадий определяется наиболее медленной из них, наибольшее влияние на скорость параллельного процесса оказывает самая быстрая стадия. Примерами параллельных стадий при осаждении металлов методом химических транспортных реакций могут служить поверхностная диффузия, поверхностные реакции и встраивание вещества в решетку, которые протекают, после того как реагирующие вещества адсорбируются поверхностью кристалла.

В химической кинетике под термином «механизм» понимают детальное описание атомных и электронных явлений химического процесса. Однако в химическом транспортном процессе в этот термин вкладывается значительно более широкий смысл. Если процесс лимитирован кинетикой, то установление механизма предполагает атомистическое описание поверхностных явлений. Для процессов, лимитированных массопереносом, важно дать подробное описание физических явлений переноса, в том числе диффузии, конвекции, а также переноса тепла. Наиболее же важным с практической точки зрения результатом любого исследования механизмов процесса служит установление расчетным или эмпирическим путем зависимости скорости осаждения от параметров процесса транспорта.

В. В. Нечасвым и Д. А. Франк-Каменецким было показано, что лимитирующей стадией процесса осаждения веществ с помощью химических транспортных реакций в большинстве случаев является доставка реагентов из зоны сырьевого металла в зону подложки.

Поэтому для установления ожидаемых скоростей процесса транспорта металлов при различных значениях температур испарителя, сырья и подложки необходимо детально изучить явления переноса в газовой фазе. Анализируя опубликованные в литературе работы, можно сделать вывод о наличии двух подходов к решению данной задачи — кинетического и термодинамического. Кинетический подход основывается на решении дифференциальных уравнений диффузии Максвелла - Стефана и имеет конечной целью количественное описание транспорта вещества. Термодинамический подход в основном направлен к теоретическому определению равновесного состава газовой фазы с последующим качественным анализом транспортных возможностей системы. Эти два подхода в значительной степени связаны между собой, так как для проведения расчетов ожидаемых скоростей осаждения металлов в квазиравновесном приближении необходимо знать величины равновесных парциальных давлений компонентов. Если проводить расчеты кинетических характеристик с учетом неравномерности процесса транспорта, то кроме равновесных должны быть определены и реальные парциальные давления компонентов в зонах сырья и подложки. В последние годы была даже решена обратная задача определения термодинамических функций соединений при высоких температурах, исходя из экспериментально установленных кинетических кривых осаждения при данных температурах. Вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что термодинамический и кинетический подход при анализе процессов транспорта должны осуществляться одновременно, а их разделение чисто условно.

Кинетический анализ транспортных реакций

При химическом транспорте металлов имеем дело с очень сложным случаем изотермической конвективной диффузии в многокомпонентной химически реагирующей газовой смеси. Анализ таких систем проводится с помощью методов кинетической теории газов, химической термодинамики, термодинамики необратимых процессов и теории кристаллизации с широким использованием ЭВМ.

Перенос веществ молекулярным потоком. Химические транспортные реакции подчиняются наиболее простым закономерностям, когда массоперенос осуществляется молекулярным потоком. В этом случае молекулы летучего соединения, имеющие большую длину свободного пробега $\lambda \gg L$, где L — линейные размеры аппарата, при высоких температурах (1800–2300 К) практически полностью диссоциируют на поверхности осаждения. Выражение для скорости переноса в молекулярном режиме является, по сути дела, видоизмененной формулой Лэнгмюра для испарения штейн:

$$W = \omega A P_{\Sigma} \gamma \sqrt{2\pi R T M}, \quad (2.1)$$

где W — скорость осаждения металла; A — атомная масса металла; P_{Σ} — суммарное давление в системе; γ — плотность осадка;

R — универсальная газовая постоянная; \bar{T} — средняя температура газа в аппарате; M — молекулярная масса летучего соединения; ω — вероятность диссоциации молекулы летучего соединения, приходящаяся на одно соударение с единицей площади поверхности осаждения. При высоких температурах в зоне осаждения без большой ошибки можно считать, что $\omega = 1$.

Перенос веществ молекулярным потоком осуществляется до давлений порядка ≈ 1 Па. При более высоких давлениях перенос начинает происходить за счет диффузии. Переход из молекулярного режима в диффузионный осуществляется за счет простого увеличения давления в системе или изменения геометрии реакционного аппарата.

Перенос веществ диффузией. Уравнения диффузии Максвелла — Стефана. В случае когда $\lambda \ll L$, перенос веществ методом химических транспортных реакций осуществляется диффузией в химически реагирующем многокомпонентном газе. Диффузией называется процесс переноса вещества из одной части системы в другую, вызванный тепловым движением молекул. Точные уравнения диффузии идеальных газов были выведены еще Максвеллом и Стефаном. Для m -компонентной системы для каждого из компонентов в газовой смеси выполняются уравнения вилла

$$-\frac{P_{\Sigma}}{RT} \frac{dc_A}{dx} = (q_A c_R - q_R c_A) \frac{1}{D_{AR}} + (q_A c_B - q_B c_A) \frac{1}{D_{AB}} + \dots \quad (2.2)$$

В уравнения (2.2) входят потоки всех компонентов q_A, q_B, q_R, \dots , бинарные коэффициенты диффузии D_{AB}, D_{AV}, \dots , молярные концентрации c_A, c_B, c_V, \dots и градиенты концентраций $dc_A/dx, dc_B/dx, dc_V/dx$. Кроме того, концентрации веществ должны удовлетворять уравнению связи

$$c_m = 1 - c_{m-1} - c_{m-2} - \dots - c_1. \quad (2.3)$$

Решение системы уравнений Максвелла — Стефана (2.2), (2.3) в общем случае затруднительно, поэтому на практике для решения конкретных частных задач прибегают к приближенным методам решения.

Концентрационная диффузия. Феноменологическая теория диффузии основана на законе Фика, устанавливающем связь между градиентом концентрации и диффузионным потоком вещества:

$$q = -D \partial c / \partial x, \quad (2.4)$$

где q — количество вещества, проходящего за единицу времени через единицу площади поперечного сечения; x — координата. Знак минус в уравнении (2.4) показывает, что вещество диффундирует в направлении, обратном по отношению к направлению роста концентрации. Коэффициент диффузии, вообще говоря, может зависеть как от координаты, так и от концентрации. Во многих случаях его можно считать не зависящим от концентрации.

Применим уравнение закона Фика (2.4) к процессу транспорта вещества. Пусть в зонах сырья и подложки протекает гетерогенная обратимая химическая реакция без изменения числа молей в газовой фазе, т. е. в результате реакции из k молей исходных газообразных веществ образуется k молей газообразных продуктов. Запишем реакцию в наиболее общем виде:

$$\sum_{i=1}^{n+1} \nu_i A_i = 0, \quad (2.5)$$

причем

$$\sum_{i=1}^n \nu_i = 0, \quad (2.6)$$

где ν_i - стехиометрический коэффициент A_i -го вещества; n - количество газообразных веществ. Уравнение (2.4) удобнее записать через давления, а не через концентрации:

$$\mathbf{q}_j = -(D_j/RT) \text{grad } P_j. \quad (2.7)$$

Если коэффициенты диффузии всех веществ равны и не зависят от координаты, то в одномерном случае будем иметь

$$q_j = -(D/RT) (dP_j/dx). \quad (2.8)$$

Считая, что температура не зависит от координаты, т. е. усреднив температуру в аппарате, и интегрируя уравнение (2.8), нетрудно получить с учетом (2.6)

$$q_j = (D/RT\bar{L})(P_{j1} - P_{j2}), \quad (2.9)$$

где L - длина диффузионного пути; P_{j1} и P_{j2} - парциальные давления A_j -го компонента в зонах синтеза и осаждения соответственно. Уравнение (2.9), позволяющее рассчитать скорость осаждения веществ в простейшем случае, когда реакция протекает без изменения числа молей в газовой фазе, впервые было получено Г. Шефером.

Стефановская конвекция. Рассмотрим случай, когда в транспортной системе протекает гетерогенная химическая реакция (2.5) с изменением числа молей в газовой фазе

$$\sum_{i=1}^n \nu_i = 0. \quad (2.10)$$

Для реакции (2.5) согласно Д. А. Франк-Каменецкому и В. В. Печасу уравнение диффузии Фика можно записать в виде

$$\mathbf{q}_j = -(D_j/RT) \text{grad } P_j + \mathbf{U} P_j/RT. \quad (2.11)$$

Появление второго члена в правой части (2.11) обусловлено следующим. Так как реакция (2.5) протекает с изменением числа молей в газовой фазе, т. е. образовавшиеся в зоне сырья k молей газообразных веществ в результате химической реакции в зоне

осаждения переходят в y молей газообразных продуктов, а система в целом стремится к динамическому равновесию, то дополнительно к диффузионному возникает так называемый конвективный стефановский поток (движение газа как целого):

$$q_{\text{стеф}j} = UP_j/RT, \quad (2.12)$$

где U — скорость стефановского потока.

Предположим, что коэффициенты диффузии компонентов близки друг к другу, т. е. усредним коэффициенты диффузии, тогда уравнение (2.11) для случая одномерной задачи можно записать в виде

$$q_j = -(\bar{D}/R\bar{T})(dP_j/dx) \div UP_j/R\bar{T}. \quad (2.13)$$

Число таких уравнений равно числу газообразных компонентов, участвующих в реакции (2.5). Поочередно сложим n уравнений системы (2.12):

$$\sum_{i=1}^n q_i = -(\bar{D}/R\bar{T}) \sum_{i=1}^n dP_i/dx \div UP_{\Sigma}/R\bar{T}. \quad (2.14)$$

Так как мы рассматриваем идеальный газ, а реакция (2.5) гетерогенная, т. е.

$$\text{div } \mathbf{q}_j = 0, \quad (2.15)$$

то можно записать:

$$\sum_{i=1}^n dP_i/dx \quad dP_{\Sigma} dx = 0, \quad (2.16)$$

где условие (2.15) является математическим отражением того факта, что в газовой фазе нет источников новых веществ.

Подставляя (2.16) в (2.14), находим значение приведенной скорости конвективного стефановского потока

$$V = U/RT = \sum_{i=1}^n q_i/P_{\Sigma}. \quad (2.17)$$

С учетом (2.17) уравнение (2.13) переписывается в виде

$$q_j = -(\bar{D}/R\bar{T})(dP_j/dx) \div P_j \sum_{i=1}^n q_i/P_{\Sigma}.$$

Разделяя переменные, получаем

$$-\frac{\bar{D}}{RT} \int_{P_{j1}}^{P_{j2}} \frac{dP_j}{\left(q_j - \sum_{i=1}^n q_i P_j/P_{\Sigma}\right)} = \int_0^L dx.$$

Используя уравнение закона стехиометрии потоков

$$q_1/\nu_1 = q_2/\nu_2 = \dots = q_n/\nu_n, \quad (2.18)$$

получаем искомое выражение для плотности диффузионного потока

$$q_j = \frac{DP_{\Sigma}v_j}{\sum_{i=1}^n v_iRTL} \ln \left(\frac{P_{j2} \sum_{i=1}^n v_i - P_{\Sigma}v_j}{P_{j1} \sum_{i=1}^n v_i - P_{\Sigma}v_j} \right). \quad (2.19)$$

Многокомпонентная диффузия. При решении уравнений диффузии Фика коэффициенты диффузии компонентов принимались нами одинаковыми и равными среднему значению D . На самом деле они различаются и часто существенно: $D_{12} \neq D_{ij} \neq D_{nm}$. Например, в системе цирконий — под коэффициент диффузии для смеси ZrI_2-I_2 при температуре 1800 К равен $D_{12} = 0,224 \cdot 10^{-4}/P_{\Sigma}$ см²/с, а в системе гафний — под для смеси HfI_4-I_2 при той же температуре не превышает $D_{12} \leq 0,111 \cdot 10^{-4}/P_{\Sigma}$ см²/с.

Для того чтобы учесть эффекты многокомпонентной диффузии, запишем уравнение диффузии в форме, предложенной Гиршфельдером, Чепменом и Каулингом:

$$\frac{1}{RT} \frac{dP_j}{dx} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \frac{q_i P_j - v_j P_i}{D_{ij} P_{\Sigma}}. \quad (2.20)$$

Подставляя в (2.20) условие стехиометрии потоков (2.18), получаем

$$\frac{1}{RT} \frac{dP_j}{dx} = \frac{q_j}{v_j} \sum_{i \neq j}^n \frac{v_i P_j - v_j P_i}{D_{ij} P_{\Sigma}}. \quad (2.21)$$

Если считать, что выполняется условие

$$\sum_{i=1}^n P_i/D_{ij} = \text{const}, \quad (2.22)$$

то, решая уравнение (2.21), нетрудно найти выражение, позволяющее рассчитать величину скорости транспорта вещества с учетом многокомпонентной диффузии и конвективного стефановского потока:

$$q_j = \frac{v_j P_{\Sigma}}{RTL \sum_{i=1}^n v_i/D_{ij}} \ln \left(\frac{P_{j2} \sum_{i=1}^n v_i/D_{ij} - v_j \sum_{i=1}^n P_i/D_{ij}}{P_{j1} \sum_{i=1}^n v_i/D_{ij} - v_j \sum_{i=1}^n P_i/D_{ij}} \right). \quad (2.23)$$

Рассмотрим вопрос о том, к пренебрежению какими эффектами привело нас допущение (2.22). Для этого снова перейдем к

уравнению диффузии, записанному в форме Фика (2.11). Разделив левую и правую части (2.11) на D_j и просуммировав по всем компонентам, получим

$$U = RT \frac{\sum_{i=1}^n q_i D_i}{\sum_{i=1}^n P_i D_i}. \quad (2.24)$$

Из (2.24) следует, что скорость стефановского потока с учетом многокомпонентной диффузии зависит от координат, поскольку от них зависят парциальные давления, а от последних — коэффициенты диффузии. Если предположить, что все коэффициенты диффузии одинаковы, то скорость стефановской конвекции станет величиной постоянной:

$$U = \frac{RT}{P_\Sigma} \sum_{i=1}^n q_i, \quad (2.25)$$

обусловленной только химическими процессами. Если же считать все D_j различными, то с учетом (2.22) скорость стефановского потока станет величиной постоянной, но, конечно, отличной от определяемой из выражения (2.25). Разность между величинами U , определяемыми из (2.24) и (2.25), носит название «фиктивный стефановский поток». Вообще говоря, фиктивный стефановский поток величина переменная, то при рассматриваемом допущении становится некоторой постоянной. Следовательно, мы точно учли конвективный поток, возникающий из-за химических процессов, и приближенно — возникающий из-за многокомпонентной диффузии. В. В. Печевым показано, что при химическом транспорте металлов уравнение (2.23) следует использовать для расчетов скорости осаждения только в тех случаях, когда в газовой фазе присутствуют три компонента и более в примерно равных количествах. Если же в газовой фазе присутствует не более двух веществ, то предпочтение следует отдать выражению (2.19), как наиболее простому.

Термодиффузия. Уравнение массопереноса в случае изотермического химического транспорта веществ в наиболее общем виде можно записать следующим образом:

$$q_j = - \frac{D_j}{RT} \text{grad } P_j + U \frac{P_j}{RT} + \frac{D_j k_{Tj} P_\Sigma}{RT^2} \text{grad } T, \quad (2.26)$$

где $k_{Tj} = D_{Tj}/D_j$ — термодиффузионное отношение; D_{Tj} — коэффициент термодиффузии.

Третий член в правой части выражения (2.26) учитывает термодиффузию, существование которой в газах открыли С. Чепмен и Д. Энског и которая представляет собой диффузию, возникающую благодаря неоднородности температуры внутри газовой смеси. Термодиффузионное отношение в первом приближении

согласно кинетической теории газов может быть вычислено по уравнению (2.27) для бинарной смеси:

$$k_T = x_1 x_2 (6C_{12}^* - 5) \frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{Q_1 x_1^2 + Q_2 x_2^2 + Q_{12} x_1 x_2}, \quad (2.27)$$

где x_1, x_2 — мольные доли 1-го и 2-го компонентов в смеси;

$$S_1 = \frac{m_1 + m_2}{2m_2} \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_{11}]_1} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{m_2 - m_1}{2m_1} - 1;$$

$$S_2 = \frac{m_1 + m_2}{2m_1} \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_{21}]_1} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{m_1 - m_2}{2m_2} - 1;$$

m_1, m_2 — массы молекул 1-го и 2-го компонентов;

$$Q_1 = \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_{11}]_1} \left[3 \frac{m_2}{m_1} + \left(\frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) \frac{m_1}{m_2} + \frac{8}{5} A_{12}^* \right];$$

$$Q_2 = \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_{21}]_1} \left[3 \frac{m_1}{m_2} + \left(\frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) \frac{m_2}{m_1} + \frac{8}{5} A_{12}^* \right];$$

$$Q_{12} = \frac{16}{5} A_{12}^* \frac{m_1 m_2 [\lambda_{12}]_1^2}{4 [\lambda_{11}]_1 [\lambda_{21}]_1} + \left(11 + \frac{12}{5} B_{12}^* \right) +$$

$$+ \frac{15}{8A_{12}^*} \frac{(m_1 + m_2)^2}{m_1 m_2} \left(5 - \frac{12}{5} B_{12}^* \right);$$

$$[\lambda_{i1}] = \frac{25 (\pi m_i k T)^{1/2}}{32 \pi \sigma_i^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}} \frac{3k}{2m_i};$$

$$[\lambda_{ij}]_1 = \frac{25 (2\pi m_{ij} k T)^{1/2}}{32 \pi \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}} \frac{3k}{4m_{ij}};$$

$$L_{ij} = 1/m_i + 1/m_j \quad (m_{ij} - \text{приведенная масса});$$

$$A_{ij}^* = \Omega_{ij}^{(2,2)*} / \Omega_{ij}^{(1,1)*};$$

$$B_{ij}^* = (5\Omega_{ij}^{(1,2)*} - 4\Omega_{ij}^{(1,3)*}) / \Omega_{ij}^{(1,1)*};$$

$$C_{ij}^* = \Omega_{ij}^{(1,2)*} / \Omega_{ij}^{(1,1)*} (\Omega_{ij}^{(l,r)*} - \text{приведенные } \Omega\text{-интегралы}^*).$$

Из уравнения (2.27) ясно, что термодиффузионное отношение является очень сложной функцией температуры $C_{12}^* = C_{12}^*(T)$, концентрации (x_1, x_2), масс молекул (m_1, m_2) и может быть как положительным, так и отрицательным. Если величина k_T положительна, то первый компонент стремится перемещаться в более холодную зону, а второй — в более горячую. Значительно чаще при расчетах используют вместо термодиффузионного отношения термодиффузионный

* Значения приведенных Ω -интегралов представлены в таблицах, например в книге Дж. Фернандеса и Г. Каппера «Математическая теория процессов переноса в газах». М.: Мир, 1976.

фактор α_T , так как последний в меньшей степени зависит от состава смеси:

$$k_T = \frac{n_1 n_2}{n^2} \alpha_T = (6C_{12}^* - 5) \frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{(Q_1 x_1^2 + Q_2 x_2^2 + Q_{12} x_1 x_2)}, \quad (2.28)$$

и остается конечным при стремлении к нулю мольной доли любого компонента.

Решение уравнения химического транспорта с учетом термодиффузии (2.26) представляет собой сумму решений двух отдельных дифференциальных уравнений:

$$q_{jk} = - \frac{D_j}{RT} \text{grad } P_j + U \frac{P_j}{RT} \quad (2.29)$$

и

$$q_{jT} = \frac{k_{Tj} D_j P_{\Sigma}}{RT^2} \text{grad } T. \quad (2.30)$$

Физически это означает, что имеем зависимость термодиффузионного потока от координаты при распределении концентраций, соответствующем только конвективно-концентрационной диффузии. Не будем здесь приводить решения уравнений (2.29) и (2.30) ввиду их сложности и громоздкости. Обычно в данном случае применяются приближенные методы решения дифференциальных уравнений, осуществляемые с помощью ЭВМ. В. В. Печасвым было показано, что при химическом транспорте металлов в аппаратах ван Аркея и де Бура термодиффузия вносит в суммарный поток вклад всего в 5%, поэтому ее влиянием на процесс транспорта металлов можно пренебречь без больших ошибок.

Химический транспорт металлов при протекании в системе нескольких параллельно-последовательных гетерогенных реакций. Рассмотрим процесс химического транспорта металлов в наиболее часто реализуемом на практике случае, когда в системе протекают несколько параллельно-последовательных гетерогенных реакций типа

$$\sum_{j=1}^{n-1} v_{ij} A_j = 0, \quad (2.31)$$

где $j=1, 2, \dots, n$; $i=1, 2, \dots, m$; m — число реакций. Считая все коэффициенты диффузии одинаковыми и усредняя температуру, можно согласно уравнению закона Фика (2.11) записать суммарный поток газообразных компонентов в виде

$$\sum_{g=1}^n q_g = - \sum_{g=1}^n \bar{D}^* \text{grad } P_g + U \frac{P_{\Sigma}}{RT},$$

где $\bar{D}^* = \bar{D}/RT$ — приведенный коэффициент диффузии.

В случае отсутствия градиента общего давления процесс транспорта будет описываться нормальным дифференциальным уравнением

$$\text{grad } P_h = \frac{1}{\bar{D}^* P_{\Sigma}} \left(P_h \sum_{g=1}^n q_g - q_h \sum_{g=1}^n P_g \right). \quad (2.32)$$

Для одномерного случая решение (2.32) имеет вид

$$\ln \left[P_h \sum_{g=1}^n q_g - P_\Sigma q_h \right] = \frac{\sum_{g=1}^n q_g}{\bar{D}^* P_\Sigma} x + C_h, \quad (2.33)$$

где C_h — константа интегрирования.

Исключая константы интегрирования из (2.33), получаем зависимость плотностей диффузионных потоков от граничных парциальных давлений

$$\ln \left(\frac{P_{h2} \sum_{g=1}^n q_g - q_h P_\Sigma}{P_{h1} \sum_{g=1}^n q_g - q_h P_\Sigma} \right) = \frac{\sum_{g=1}^n q_g}{\bar{D}^* P_\Sigma} L.$$

Условие стехиометрии потоков позволяет существенно упростить общий вид решения уравнений (2.32), если ввести понятие «специфический компонент», под которым подразумевается компонент, присутствующий только в одной химической реакции:

$$q_g = \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{ji}} q_{ji}. \quad (2.34)$$

С учетом (2.34) получим

$$\ln \left(\frac{P_{jk2} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{ji}} q_{ji} - q_{jk} P_\Sigma}{P_{jk1} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{ji}} q_{ji} - q_{jk} P_\Sigma} \right) = \frac{L}{\bar{D}^* P_\Sigma} \sum_{g=1}^n \frac{\nu_{ig}}{\nu_{ji}} q_{ji}. \quad (2.35)$$

Так как правые части всех уравнений в (2.35) одинаковы, то нетрудно получить выражения, связывающие плотности диффузионных потоков специфических компонентов друг с другом:

$$\frac{P_{jk2} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{ji}} q_{ji} - q_{jk} P_\Sigma}{P_{jk1} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{ji}} q_{ji} - q_{jk} P_\Sigma} = \frac{P_{jk2} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{jl}} q_{ji} - q_{jl} P_\Sigma}{P_{jk1} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\nu_{ig}}{\nu_{jl}} q_{ji} - q_{jl} P_\Sigma}. \quad (2.36)$$

Это значит, что плотности диффузионных потоков специфических компонентов q_{ji} можно выразить через плотность диффузионного

потока одного из них. В частном случае осаждения металлов методом ван Аркеля и де Бура, когда в системе протекают две реакции, получим

$$\frac{P_{12}(\sigma_1 q_1 + \sigma_2 q_2) - q_1 P_{\Sigma}}{P_{11}(\sigma_1 q_1 + \sigma_2 q_2) - q_1 P_{\Sigma}} = \frac{P_{22}(\sigma_1 q_1 + \sigma_2 q_2) - q_1 P_{\Sigma}}{P_{11}(\sigma_1 q_1 + \sigma_2 q_2) - q_1 P_{\Sigma}}, \quad (2.37)$$

где P_{12} и P_{11} — парциальные давления первого специфического компонента при температурах T_2 и T_1 соответственно;

$$\sigma_1 = \sum_{g=1}^n v_{1g}/v_{11}; \quad \sigma_2 = \sum_{g=1}^n v_{2g}/v_{22}.$$

Если ввести безразмерный фактор

$$\omega = q_2/q_1, \quad (2.38)$$

то нетрудно получить для первого специфического компонента

$$q_1 = \frac{\bar{D}^* P_{\Sigma}}{L(\sigma_1 + \omega \sigma_2)} \ln \left[\frac{P_{12}(\sigma_1 + \omega \sigma_2) - P_{\Sigma}}{P_{11}(\sigma_1 + \omega \sigma_2) - P_{\Sigma}} \right], \quad (2.39)$$

где

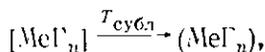
$$\omega = \frac{\sigma_1(P_{11}P_{22} - P_{12}P_{21}) + P_{\Sigma}(P_{21} - P_{22})}{\sigma_2(P_{12}P_{21} - P_{11}P_{22}) + P_{\Sigma}(P_{11} - P_{12})}. \quad (2.40)$$

Выражения (2.36)—(2.40) получены с учетом концентрационной диффузии стефановской конвекции и протекания в системе нескольких параллельно-последовательных гетерогенных химических реакций в пренебрежении эффектами термодиффузии и многокомпонентной диффузии. Сравнивая уравнения (2.33) и (2.36), при учете многокомпонентной диффузии можно записать выражение связи плотностей диффузионных потоков специфических компонентов в виде

$$\ln \left(\frac{P_{jk2} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m v_{ig} q_{ji} / v_{ij_i} D_{gj_i} - \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m P_{jk2} q_{jh} / D_{gj_h}}{P_{jk1} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m v_{ig} q_{ji} / v_{ij_i} D_{gj_i} - \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m P_{jk1} q_{jh} / D_{gj_h}} \right) = \frac{LRT}{P_{\Sigma}} \sum_{g=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{v_{ig}}{v_{ij_i} D_{gj_i}}. \quad (2.41)$$

В данном случае не удастся в явном виде получить уравнение для расчета величины плотности диффузионного потока и поэтому приходится пользоваться приближенными методами расчета. Выражение (2.41) является наиболее общим из всех известных в литературе.

Определение суммарного давления в системе. Для проведения расчетов скоростей осаждения металлов при различных значениях параметров процесса транспорта необходимо определить суммарное давление в реакционном аппарате Д. Д. Абашиним показано теоретически, а П. Д. Быстровым — экспериментально, что в замкнутой системе давление определяется температурой самого холодного участка при наличии в нем исходной конденсированной фазы — галогена или галогенида — и термодинамическими свойствами этой твердой фазы. Такой наиболее холодной частью аппаратов с замкнутыми или псевдозамкнутыми объемами является испаритель, куда помещается ампула с галогенидом или галогеном. Испаритель разогревается до температуры начала сублимации галогенида металла



где Me — металл; Γ — галоген; $n = 1, 2, 3, \dots$. Тогда по уравнению сублимации можно с большой точностью предсказать ожидаемое давление в аппарате:

$$\ln P_{\Sigma} = \alpha + \beta/T_{\text{исп}} + \gamma \ln T_{\text{исп}}, \quad (2.42)$$

где α, β, γ — константы, определяемые экспериментально и теоретически тензиметрическими методами.

П. И. Гавриловым экспериментально подтверждено, что в процессе транспорта веществ в аппаратах с псевдозамкнутым объемом суммарное давление остается постоянным. Коэффициенты α, β и γ в уравнении сублимации (2.42) обычно берутся из литературы, например:

$$\lg P = 9,6965 - 3954/T, (\text{TiI}_4);$$

$$\lg P = 23,4 - 11860/T - 3,51 \lg T, (\text{VI}_2);$$

$$\lg P = 34,6 - 36100/T, (\text{CrI}_2);$$

$$\ln P = 32,39 - 14740/T, (\text{ZrI}_4);$$

$$\ln P = 31,7 - 18600/T, (\text{NbI}_3);$$

$$\lg P = 14,15 - 4750/T, (\text{I}_2);$$

$$\lg P = 15,493 - 3513/T - 2,0 \lg T, (\text{MoCl}_3)$$

$$\ln P = 28,7 - 10100/T, (\text{WCl}_6),$$

где P выражено в Па.

Если же подобные данные отсутствуют, то константы α, β и γ можно оценить исходя из величин стандартных энтальпий и энтропий образования и теплоемкостей веществ.

Расчет коэффициентов диффузии. В уравнениях, описывающих процессы химического транспорта веществ в диффузионном режиме, (2.2), (2.9), (2.23), (2.39) и (2.41), фигурируют коэффициенты диффузии. Так как значения последних в реализуемых на практике галогидных системах обычно неизвестны, то для

их определения могут быть использованы приближенные уравнения кинетической теории газов. Наиболее простым из них является формула Дж. Гиршфельдера, полученная для модели абсолютно упругих шаров:

$$D_{ij} = \frac{0,002628}{P_{\Sigma} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}} \sqrt{\frac{M_i + M_j}{2M_i M_j}} T^{1,5}, \quad (2.43)$$

где D_{ij} — бинарный коэффициент диффузии; P_{Σ} — суммарное давление; M_i и M_j — молекулярные массы соединений A_i и A_j ; σ_{ij} — средний диаметр молекул,

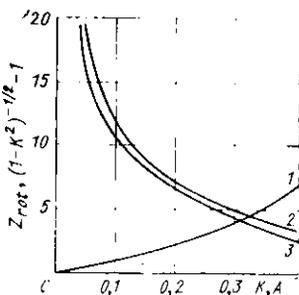


Рис. 2.5. Зависимость числа релаксационных столкновений от K и A^{-1} для BP- и NSRM-моделей:
1 — кривая $(1 - K^2)^{-1/2} - 1$; 2 — Z_{rot} для BP-модели; 3 — Z_{rot} для NSRM модели

вычисляемый по эмпирическим выражениям: $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; $\sigma_i = \sqrt{2,3V_{iпл}/1,2615}$; $V_{iпл}$ — мольный объем вещества A_i при температуре плавления $V_{iпл} \approx M_i/\rho_{iпл}$; $\rho_{iпл}$ — плотность вещества A_i при температуре плавления; $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$ — приведенный интеграл, зависящий от приведенной температуры $T^* = kT/\epsilon_{ij}$; ϵ_{ij} — постоянная, вычисляемая по формулам $\epsilon_i = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$; $\epsilon_i = 1,92 kT_{пл}$.

Более точно коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны исходя из модели «квазисферических вращающихся молекул» по формуле, полученной А. С. Кукровским,

$$D_{ij} = \frac{3}{8\gamma(r_i + r_j)^2} \left(\frac{kT}{2\pi m_{ij}}\right)^{1/2} \frac{[(1 + m_i/m_j)A_i + 1]^2 (1 - E)^{-1/2}}{\{[(1 + m_i/m_j)A_i]^2 + 0,5(1 + m_i/m_j)A_i\}}, \quad (2.44)$$

где r_i и r_j — радиусы молекул A_i и A_j ; γ — плотность газа; A_i — переменная, определяемая графически (рис. 2.5); $K = \frac{2}{3} \frac{m_{Bn}}{m_i} \left(\frac{r'_i}{r_i}\right)^2$; r'_i — расстояние между атомами A и B в молекуле AB_n , которое в большинстве случаев равно половине r_i ; $E \approx K$.

Если же процесс транспорта осуществляется в многокомпонентной смеси, то расчет коэффициентов рекомендуется проводить по уравнению Уилка:

$$D_j = \frac{1 - x_j}{x_1/D_{1j} + \dots + x_{j-1}/D_{j-1,j} + x_{j+1}/D_{j+1,j} + \dots + x_m/D_{mj}}, \quad (2.45)$$

где D_{ij} — бинарный коэффициент диффузии, определяемый по уравнениям (2.43) и (2.44).

Для проведения расчетов зависимости скорости осаждения металлов от параметров процесса транспорта кроме суммарного давления в системе и коэффициентов диффузии необходимо знать величины граничных парциальных давлений компонентов, которые в принципе должны определяться из кинетики химических реакций, протекающих в зонах сырья и подложки. Однако практически таким образом их определить невозможно, так как обычно неизвестны ни порядки реакций, ни константы скоростей, ни энергии активации. Поэтому в большинстве случаев для определения граничных парциальных давлений используется квазиравновесное приближение, т. е. допускается, что в зонах исходного металла и подложки парциальные давления компонентов близки к давлениям, соответствующим условию равновесия, т. е. выполняются законы действия масс и Дальтона. Тогда сами зоны синтеза и осаждения рассматриваются как изолированные подсистемы и для определения парциальных давлений компонентов достаточно исследовать равновесный состав газовой фазы. Так как экспериментальные методы исследования сложных химических равновесий трудоемки и дорогостоящи из-за агрессивности среды, высоких температур и чисто экспериментальных трудностей, предпочтение следует отдавать расчетным методам.

Расчет равновесного состава газовой фазы P^0 . Задача расчета равновесных давлений компонентов сводится к решению системы нелинейных уравнений. Решение таких систем методом исключения переменных возможно только для простых частных случаев и требует громоздких аналитических выкладок. Для разработки обобщенных численных методов решения, рассчитанных на произвольный вид системы равновесия, используют два специальных способа формулировки задачи.

Из термодинамических соображений следует, что при постоянных температуре и давлении условием равновесия является минимум свободной энергии Гиббса

$$G = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i, \quad (2.46)$$

где n_i — количество молей A_i -го вещества; μ_i — химический потенциал.

Поэтому первым вариантом обобщенной формулировки задачи расчета равновесных давлений является поиск экстремума G при наличии ограничений в виде уравнений материального баланса

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^n \nu_{ij} \xi_j;$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{li} n_i = b_l,$$

4. Решение системы (2.48), (2.49) проводится численно на ЭВМ приближенными методами.

5. По полученным зависимостям величин парциальных давлений компонентов от температуры выбираются оптимальные параметры проведения процесса осаждения с целью повышения эффективности очистки металлов от примесей и достижения высоких скоростей осаждения. Из построенных графиков зависимости $\lg P = f(T)$, $P = \text{const}$, можно также выделить те химические реакции, которые определяют кинетику процесса транспорта металла.

6. При расчетах и анализе равновесного состава газовой фазы следует иметь в виду, что некоторые галогениды металлов (обычно низшие) при определенных температурах могут выпадать в твердую фазу. В этом случае их парциальные давления задаются уравнениями сублимации типа (2.42), которые необходимо подставить в систему (2.48), (2.49) вместо соответствующих уравнений закона действия масс и снова ввести систему (2.48), (2.49). Такая процедура осуществляется автоматически на ЭВМ.

7. После выполнения этапов 1-6 необходимо по уравнениям (2.39) - (2.41) определить ожидаемые скорости осаждения металла. Если при выбранных значениях давления, температуры сырья и температуры подложки окажется, что скорость транспорта отрицательна, а галогенид, образовавшийся в зоне осаждения, в зоне синтеза выпадает в твердую фазу, насиврируя сырье, то это означает смену в зоне синтеза исходной системы металл-галоген на систему галогенид-галоген. В этом случае необходимо снова составить линейно-независимую систему химических реакций типа (2.47) для зоны синтеза, но уже без металла в твердой фазе.

Примеры расчета равновесного состава газовой фазы в системах металл-галоген. Использование описанной выше методики рассмотрим на примере системы ниобий-йод. Из анализа априорной информации следует, что ниобий образует четыре подида: NbI_5 , NbI_4 , NbI_3 , NbI_2 . Термодинамические функции, необходимые для расчета состава газовой фазы в системе ниобий-йод, представлены в табл. 2.1. Независимая система химических реакций, протекаю-

Таблица 2. 1. Значения термодинамических функций, необходимые для расчета равновесного состава газовой фазы в системе ниобий-йод

Вещество	Агрегатное состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·град)
Nb	Твердое	0	36,54
I ₂	Газообразное	62,58	261,66
I	«	107,1	181,44
NbI ₅	«	-180,6	499,8
NbI ₅	Твердое	-336	327,6
NbI ₄	Газообразное	-159,6	449,4
NbI ₄	Твердое	-310,8	265,44
NbI ₃	Газообразное	-81,9	397,32
NbI ₃	Твердое	-279,72	208,32
NbI ₂	Газообразное	-16,8	337,68
NbI ₂	Твердое	-203,28	157,92

щих в объеме, будет иметь следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} (\text{NbI}_5) &= [\text{Nb}] : 5 (I); \\ (\text{NbI}_4) &= [\text{Nb}] : 4 (I); \\ (\text{NbI}_3) &= [\text{Nb}] : 3 (I); \\ (\text{NbI}_2) &= [\text{Nb}] : 2 (I); \\ (I_2) &= 2 (I). \end{aligned} \right\} \quad (2.50)$$

При условии постоянства общего давления система (2.51) является поливариантной. Следовательно, в конденсированной фазе может находиться только металлический ниобий. На практике же возможно появление новых твердых фаз (особенно в зоне синтеза), поэтому при рассмотрении системы уравнений (2.50) необходимо учитывать реакции сублимации:

$$\left. \begin{aligned} [\text{NbI}_5] &= (\text{NbI}_5); \\ [\text{NbI}_4] &= (\text{NbI}_4); \\ [\text{NbI}_3] &= (\text{NbI}_3); \\ [\text{NbI}_2] &= (\text{NbI}_2). \end{aligned} \right\} \quad (2.51)$$

По термодинамическим данным (табл. 2.1) для реакций (2.50), (2.51) составим систему уравнений, связывающих равновесные парциальные давления веществ, согласно закону действующих масс:

$$\left. \begin{aligned} \ln P_{\text{NbI}_5} &= 5 \ln P_1 - 53,2 + 85\,900/T \\ \ln P_{\text{NbI}_4} &= 4 \ln P_1 - 37,5 + 70\,500/T \\ \ln P_{\text{NbI}_3} &= 3 \ln P_1 - 22 + 48\,400/T \\ \ln P_{\text{NbI}_2} &= 2 \ln P_1 - 7,4 + 27\,700/T \\ \ln P_{I_2} &= 2 \ln P_1 - 12,1 + 18\,200/T \\ \ln P_{\text{NbI}_5} &= 20,2 - 18\,600/T \\ \ln P_{\text{NbI}_4} &= 22,1 - 18\,100/T \\ \ln P_{\text{NbI}_3} &= 22,7 - 23\,700/T \\ \ln P_{\text{NbI}_2} &= 21,6 - 22\,400/T. \end{aligned} \right\} \quad (2.52)$$

Последним уравнением, доопределяющим систему (2.52), будет уравнение закона Дальтона:

$$P_{\Sigma} = \sum_{i=\text{NbI}_2}^{I_2} P_i. \quad (2.53)$$

Суммарное давление в замкнутом аппарате определяется самым холодным участком (непаритель), содержащим конденсированную фазу (в данном случае вод), и может быть рассчитано по уравнению сублимации воды:

$$\ln P_{\Sigma} = 30,8 - 8080/T_{\text{неп}} - 2 \ln T_{\text{неп}}. \quad (2.54)$$

Решение системы (2.52)–(2.54) проводилось на ЭВМ методом Ньютона с учетом возможности перехода нидов ниобия в твердое состояние в интервале температур 300–2000 К. Результаты расчета приведены на рис. 2.6. Из полученных данных следует, что основными компонентами в газовой фазе должны быть молекулярный вод (500–660 К), тетраиодид ниобия (660–800 К), диоксид

ниобия (800–2000 К) и атомарный иод (2000–2300 К); основными реакциями, протекающими в зонах сырья и подложки, будут $(NbI_4) \rightarrow [Nb] + 4(I)$; $(NbI_2) \rightarrow [Nb] + 2(I)$.

Таким образом, процесс химического транспорта ниобия может быть осуществлен при следующих режимах: 1) температура сырья 660–800 К и температура подложки больше 1400 К, причем основное транспортирующее вещество — NbI_4 ; 2) температура сырья 900–1500 К и температура подложки больше 2000 К, причем основное транспортирующее вещество — NbI_2 .

В качестве примеров на рис. 2.7–2.9 приведены также равновесные составы газовой фазы в системах Zr—I, Ta—I и W—Cl соответственно.

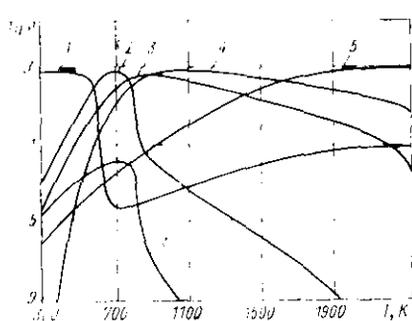


Рис. 2.6. Равновесный состав газовой фазы в системе ниобий — иод при температуре испарителя 330 К: 1 — молекулярный иод; 2 — тетраиодид ниобия; 4 — диiodид ниобия; 5 — атомарный иод; 6 — пентаиодид ниобия

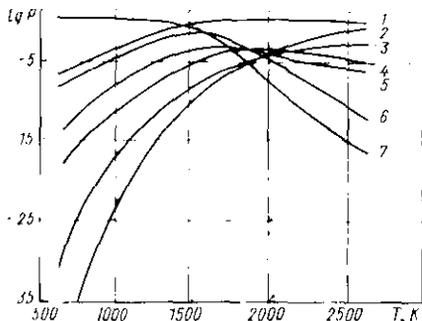


Рис. 2.7. Равновесный состав газовой фазы в системе цирконий — иод при суммарном давлении 10^2 Па: 1 — атомарный иод; 2 — газообразный цирконий; 3 — моноиодид циркония; 4 — диiodид циркония; 5 — молекулярный иод; 6 — триiodид циркония; 7 — тетраиодид циркония

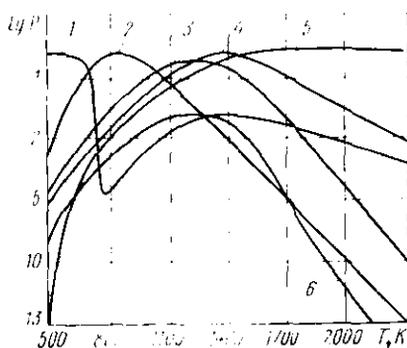


Рис. 2.8. Равновесный состав газовой фазы в системе тантал — иод при температуре испарителя 310 К: 1 — молекулярный иод; 2 — пентаиодид тантала; 3 — триiodид тантала; 4 — диiodид тантала; 5 — атомарный иод; 6 — тетраиодид тантала

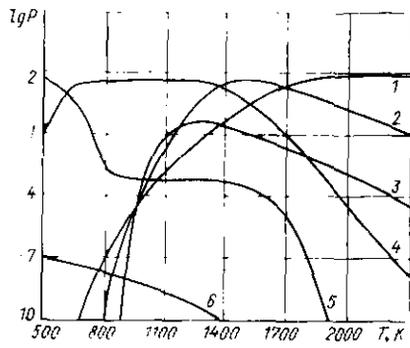


Рис. 2.9. Равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам — хлор при температуре испарителя 400 К: 1 — атомарный хлор; 2 — дихлорид вольфрама; 3 — молекулярный хлор; 4 — тетрахлорид вольфрама; 5 — пентахлорид вольфрама; 6 — гексахлорид вольфрама

Расчет скорости транспорта металлов в квазиравновесном приближении. Определив из термодинамического анализа систем типа металл — галоген граничные парциальные давления компонентов в квазиравновесном приближении, по уравнениям (2.9), (2.19), (2.23), (2.39), (2.40) и (2.41) можно рассчитать ожидаемые скорости транспорта в зависимости от температур испарителя, сырья и подложки. Эти зависимости для ряда металлов представлены на рис. 2.10—2.12*. Видно, что хорошее совпадение эксперименталь-

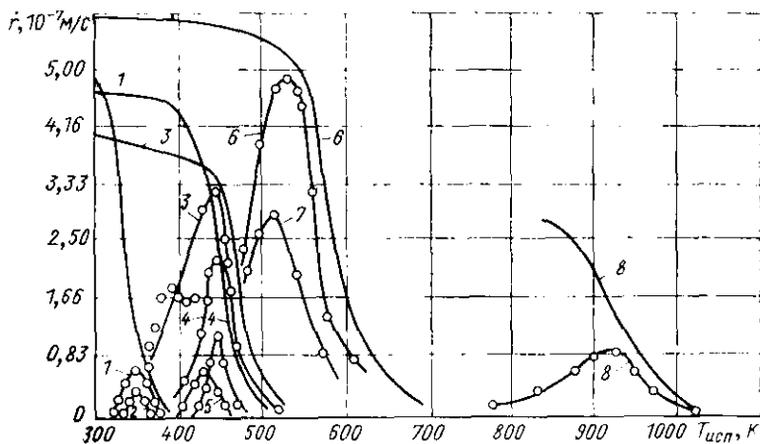


Рис. 2.10. Зависимость скорости осаждения металлов от температуры испарителя при фиксированных температурах зон синтеза и подложки (расчетные и экспериментальные данные):

1 — $T_1=620 K$, $I=4 A$ (сила тока, протекающего через подложку), система титан—нод; 2 — $T_1=620 K$, $I=3,25 A$, система титан—нод; 3 — $T_1=670 K$, $T_2=1770 K$, система вольфрам—хлор; 4 — $T_1=670 K$, $T_2=1670 K$, система молибден—хлор; 5 — $T_1=570 K$, $T_2=1570 K$, система молибден—хлор; 6 — $T_1=590 K$, $T_2=1570 K$, система цирконий—нод; 7 — $T_1=570 K$, $T_2=1370 K$, система цирконий—нод; 8 — $T_1=1020 K$, $T_2=1520 K$, система ванадий—нод

ных и теоретических кривых наблюдается только при определенных температурах испарителя, сырья и подложки, когда достигаются максимальные скорости осаждения, а скорости массопереноса и химических реакций имеют близкие значения.

Кривые зависимости скорости осаждения металла от температуры зоны разложения при оптимальных значениях температур испарителя и зоны синтеза, когда достигаются максимальные скорости транспорта, были названы максимальными кинетическими кривыми. Таким образом, квазиравновесная модель химического транспорта металлов может быть использована для оценки максимально достижимых скоростей осаждения в том случае, когда в литературе имеются термодинамические функции для галогенидов металлов при исследуемых температурах. Если же энтальпия, энтропия и теплоемкость веществ неизвестны, то их приближенные значения при стандартных условиях могут быть оценены с помощью

* На рис. 2.10—2.12 сплошными линиями проведены расчетные кривые.

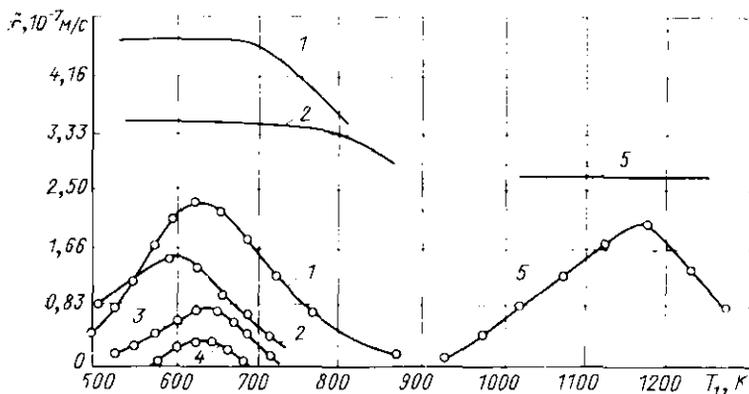


Рис. 2.11. Зависимость скорости осаждения металлов от температуры зоны синтеза при фиксированных температурах испарителя и подложки (расчетные и экспериментальные данные):

1 — $T_{исп} = 370$ К, $T_2 = 1670$ К, система молибден-хлор; 2 — $T_{исп} = 590$ К, $T_2 = 1890$ К, система вольфрам-хлор; 3 — $T_{исп} = 340$ К, $I = 4$ А, система титан-ниоб; 4 — $T_{исп} = 340$ К, $I = 3,25$ А, система титан-ниоб; 5 — $T_{исп} = 870$ К, $T_2 = 1470$ К, система ванадий-ниоб.

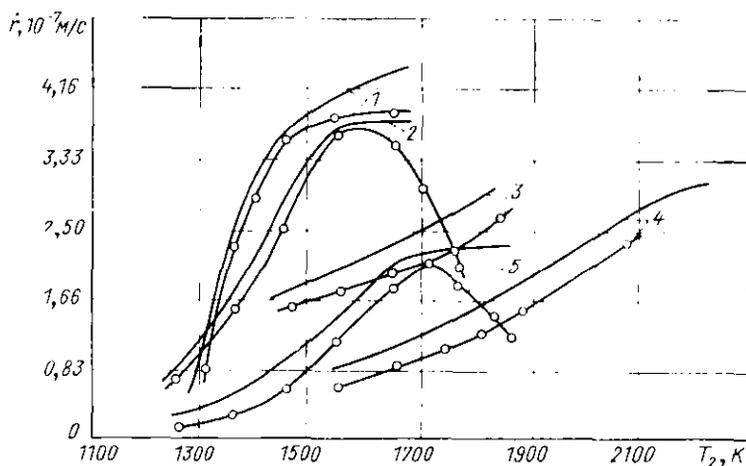


Рис. 2.12. Зависимость скорости осаждения металлов от температуры зоны подложки при фиксированных температурах испарителя и зоны синтеза (расчетные и экспериментальные данные):

1 — $T_{исп} = 335$ К, $T_1 = 690$ К, система ниобий-ниоб; 2 — $T_{исп} = 970$ К, $P_{\Sigma} = 10^2$ Па, система хром-ниоб; 3 — $T_{исп} = 370$ К, $T_1 = 670$ К, система молибден-хлор; 4 — $T_{исп} = 428$ К, $I_1 = 590$ К, система вольфрам-хлор; 5 — $T_{исп} = 920$ К, $T_1 = 970$ К, система ванадий-ниоб.

разработанных методик сравнения*. Аппроксимируя стандартные значения термодинамических функций на высокие температуры,

* Поляченко О. Г. Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов. Дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. М., ЛГУ, 1972.

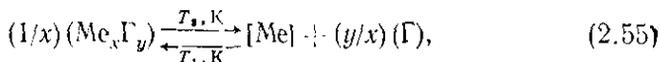
можно определить равновесный состав газовой фазы. Конечно, точность таких расчетов невелика, однако с их помощью могут быть качественно выделены основные компоненты в газовой фазе и записаны уравнения главных реакций. Тогда может быть решена обратная задача, а именно определение термодинамических функций галогенидов металлов при рабочих температурах по экспериментально полученным кинетическим кривым зависимости скорости осаждения от температуры подложки с помощью уравнений (2.19), (2.39) и (2.40).

Методика определения термодинамических функций галогенидов металлов из максимальных кинетических кривых. Сущность методики определения термодинамических функций галогенидов металлов из максимальных кинетических кривых зависимости скорости осаждения от температуры подложки заключается в следующем.

1. Проводится экспериментальное изучение кинетики осаждения металлов обычными методами (например, измерение привеса осадка в единицу времени или измерение прироста диаметра штифта-подложки за единицу времени), в результате чего определяется максимальная кинетическая кривая зависимости скорости осаждения от температуры подложки*.

2. Теоретически (по оценочным термодинамическим данным) и экспериментально (тензиметрическими методами) исследуется равновесный состав газовой фазы в заданном интервале температур для выявления галогенидов, преобладающих в газовой фазе.

3. Записывается уравнение химической транспортной реакции, протекающей в системе:



где Me — металл; Γ — галоген; $1/x$, y/x — стехиометрические коэффициенты.

4. Для реакции (2.55) составляется система нелинейных уравнений для расчета константы равновесия K_p :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\dot{r}_1}{\dot{r}_2} &= \frac{\bar{T}_1^{1/2} \{ \ln [P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(1)} (y-1)/x + P_\Sigma/x] - \ln (yP_\Sigma/x) \}}{\bar{T}_2^{1/2} \{ \ln [P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(2)} (y-1)/x + P_\Sigma/x] - \ln (yP_\Sigma/x) \}}; \\ \frac{\dot{r}_1}{\dot{r}_3} &= \frac{\bar{T}_1^{1/2} \{ \ln [P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(1)} (y-1)/x + P_\Sigma/x] - \ln (yP_\Sigma/x) \}}{\bar{T}_3^{1/2} \{ \ln [P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(3)} (y-1)/x + P_\Sigma/x] - \ln (yP_\Sigma/x) \}}; \\ \ln P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(1)} &= y \ln (P_\Sigma - P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(1)}) - A + B/T_1; \\ \ln P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(2)} &= y \ln (P_\Sigma - P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(2)}) - A + B/T_2; \\ \ln P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(3)} &= y \ln (P_\Sigma - P_{\text{Me}_x\Gamma_y}^{(3)}) - A + B/T_3. \end{aligned} \right\} \quad (2.56)$$

* В данном случае особенно эффективно использование методов планирования эксперимента при поиске оптимальных условий.

Система (2.56) была получена следующим образом:

а) первые два выражения в системе определены из уравнения транспорта металла в диффузионной области для одной реакции (2.19) путем деления скоростей осаждения \dot{r}_1 , \dot{r}_2 и \dot{r}_3 при трех различных температурах подложки T_1 , T_2 и T_3 друг на друга для уменьшения погрешности, возникающей при расчете бинарных коэффициентов диффузии (2.43);

б) последние три уравнения представляют собой уравнения закона действующих масс, записанные для трех различных температур через неизвестные термодинамические константы A и B , которые численно равны изменениям энтропии и энтальпии реакции (2.55) с точностью до универсальной газовой постоянной R .

5. Решение системы (2.56) проводится численно на ЭВМ приближенными итерационными методами.

При решении системы уравнений (2.56) очень важно правильно выбрать начальное приближение. Поэтому анализ рассматриваемой системы необходимо начинать с изучения областей определения параметров проведения процесса транспорта. На величины парциальных давлений естественно наложить следующие ограничения:

$$P_{\Sigma} \geq P_i^{(k)} \geq 0, \quad (2.57)$$

где $P_i^{(k)}$ — парциальное давление галогенида Me_xF_y при температуре подложки T_k .

Рассматривая систему уравнений (2.56) и полагая $x=1$ (что обычно реализуется на практике), выразим парциальные давления $P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(2)}$ и $P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(3)}$ через парциальное давление $P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(1)}$ при температуре T_1 :

$$P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(2)} = \frac{[P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(1)}(y-1) + P_{\Sigma}]^{1/a}}{(y-1)(yP_{\Sigma})^{(1-a)/a}} - \frac{P_{\Sigma}}{(y-1)}; \quad (2.58)$$

$$P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(3)} = \frac{[P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(1)}(y-1) + P_{\Sigma}]^{1/b}}{(y-1)(yP_{\Sigma})^{(1-b)/b}} - \frac{P_{\Sigma}}{(y-1)}, \quad (2.59)$$

где $a = \dot{r}_1/\dot{r}_2$; $b = \dot{r}_1/\dot{r}_3$.

Так как парциальные давления галогенида не могут быть меньше нуля и больше суммарного давления, то должны выполняться неравенства

$$P_{\Sigma} > \frac{[P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(1)}(y-1) + P_{\Sigma}]^{1/a}}{(y-1)(yP_{\Sigma})^{(1-a)/a}} - \frac{P_{\Sigma}}{(y-1)} > 0;$$

$$P_{\Sigma} > \frac{[P_{\text{Me}_x\text{F}_y}^{(1)}(y-1) + P_{\Sigma}]^{1/b}}{(y-1)(yP_{\Sigma})^{(1-b)/b}} - \frac{P_{\Sigma}}{(y-1)} > 0.$$

Отсюда нетрудно получить

$$P_{\Sigma} > P_{\text{MeT}_y}^{(1)} > P_{\Sigma} \frac{(1 - y^{a-1})}{y^{a-1}(y-1)}; \quad (2.60)$$

$$P_{\Sigma} > P_{\text{MeT}_y}^{(1)} > P_{\Sigma} \frac{(1 - y^{b-1})}{y^{b-1}(y-1)}. \quad (2.61)$$

Окончательно для области определения $P_{\text{MeT}_y}^{(1)}$ будем иметь: если $a < 1$ и $b < 1$, то справедливы неравенства (2.60) и (2.61); если $a > 1$ и $b > 1$, то справедливо неравенство (2.57). Таким образом, границы интервала, которому принадлежит первое приближение парциального давления галогенида металла $P_{\text{MeT}_y}^{(1)}$, определяются из неравенств (2.57), (2.60) и (2.61).

В случае протекания в системе двух параллельно-последовательных гетерогенных химических реакций для построения уравнений, аналогичных (2.57), при определении термодинамических функций используются выражения (2.39) и (2.40), полученные нами ранее:

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 &= \left(\frac{v_{1s}}{v_{11}} + \frac{v_{2s}}{v_{22}} \omega_1 \right) \ln \left[\frac{P_{12}^{(1)} (\Sigma v_{1g}/v_{11} + \Sigma v_{2g} \omega_1/v_{22}) - P_{\Sigma}}{P_{11}^{(1)} (\Sigma v_{1g}/v_{11} + \Sigma v_{2g} \omega_1/v_{22}) - P_{\Sigma}} \right]; \\ \tau_h &= \left(\frac{v_{1s}}{v_{11}} + \frac{v_{2s}}{v_{22}} \omega_k \right) \ln \left[\frac{P_{12}^{(k)} (\Sigma v_{1g}/v_{11} + \Sigma v_{2g} \omega_k/v_{22}) - P_{\Sigma}}{P_{11}^{(k)} (\Sigma v_{1g}/v_{11} + \Sigma v_{2g} \omega_k/v_{22}) - P_{\Sigma}} \right]; \\ \omega_1 &= \frac{\Sigma v_{1g}/v_{11} (P_{12}^{(1)} P_{21} - P_{21}^{(1)} P_{11}) - P_{\Sigma} (P_{22}^{(1)} - P_{21})}{\Sigma v_{2g}/v_{22} (P_{11} P_{22}^{(1)} - P_{21} P_{12}^{(1)}) - P_{\Sigma} (P_{12}^{(1)} - P_{11})}; \\ \ln P_{12}^{(l)} &= v_{11} \ln (P_{\Sigma} - P_{12}^{(l)} - P_{22}^{(l)}) - A_1 + B_1/T_1^{(l)}; \\ \ln P_{22}^{(l)} &= v_{22} \ln (P_{\Sigma} - P_{12}^{(l)} - P_{22}^{(l)}) - A_2 + B_2/T_2^{(l)}; \\ \ln P_{11} &= v_{11} \ln (P_{\Sigma} - P_{11} - P_{21}) - A_1 + B_1/T_1; \\ \ln P_{21} &= v_{22} \ln (P_{\Sigma} - P_{11} - P_{21}) - A_2 + B_2/T_1; \\ k &= 2, 3, 4, 5; \quad l = 1, 2, \dots, 5. \end{aligned} \right\} (2.62)$$

В данном случае мы получили систему нелинейных уравнений, число неизвестных в которой равно 21. Ее решение может быть проведено численно на ЭВМ методом Бокса — Уилсона.

Исходя из экспериментально полученных максимальных кинетических кривых зависимости скоростей осаждения ряда металлов от температуры подложки, представленных на рис. 2.12, по описанной выше методике были определены константы в уравнении закона действующих масс, а также термодинамические функции галогенидов металлов ΔH_T^0 и S_T^0 , которые сведены в табл. 2.2 и 2.3. Для сравнения здесь же приведены литературные и оценочные величины стандартных энтальпий и энтропий образования га-

Таблица 2. 2. Коэффициенты A и B в уравнении закона действующих масс, определенные из кинетики осаждения металлов

Реакция	A	ΔA	$\frac{H_i}{K \times 10^{-3}}$	$\frac{\Delta B_i}{K \times 10^{-3}}$	$\Delta T, K$
$(Zr)_4 \rightleftharpoons [Zr] + 4(I)$	26,6	5,3	67,2	13,4	1300--1500
$(Hf)_4 \rightleftharpoons [Hf] + 4(I)$	25,4	5,1	71,2	14,2	1350--1600
$(V)_2 \rightleftharpoons [V] + 2(I)$	7,3	1,5	34,1	6,8	1380--1660
$(Cr)_2 \rightleftharpoons [Cr] + 2(I)$	4,7	0,9	19,8	4,0	1300--1500
$(Nb)_4 \rightleftharpoons [Nb] + 4(I)$	37,9	8,1	70,6	15,4	1280--1700
$(WCl_4) \rightleftharpoons [W] + 4(Cl)$	51,8	10,4	101,2	20,2	1400 - 2000
$(MoCl_4) \rightleftharpoons [Mo] + 4(Cl)$	53,9	10,8	115,4	20,1	1400 - 1950

Таблица 2.3. Энтальпии и энтропии образования галогенидов некоторых металлов, определенные из кинетики осаждения ($T = 1500 K$)

Галогенид	Полученные из кинетики данные				Литературные данные	
	$-\Delta H_T^0$, кДж/моль	$\Delta(\Delta H_T^0)$, кДж/моль	S_T^0 , Дж/(моль \times \times град)	ΔS_T^0 , Дж/(моль \times \times град)	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль \times \times град)
Zr ₄	131,7	26,5	540,5	108,3	229,1	614,5
Hf ₄	164,7	41,4	557,2	138,8	—	—
V ₂	69,8	13,9	329,4	66,0	38,0	238,3
Cr ₂	- 48,9	13,0	346,1	77,7	-217,4	—
Nb ₄	159,7	23,8	443,9	66,5	138,4	453,1
WCl ₄	357	71,5	263	52,7	305,6	265,4
MoCl ₄	474,8	94,9	242,9	48,5	496	256,2

логенидов. Хорошая корреляция полученных данных с опубликованными ранее указывает на приемлемость данной методики. Случайная ошибка при определении ΔH_T^0 и S_T^0 складывается из неточности регистрации температур подложки ($\pm 10 K$) и испарителя ($\pm 1 K$), а также погрешности, возникающей при использовании закона действующих масс без учета теплоемкостей веществ ($\approx 5 \%$). В среднем для указанных в таблице галогенидов металлов случайная ошибка равна приблизительно 20 %. Систематическая погрешность в области малых пересыщений практически равна нулю и не оказывает влияния на конечный результат.

Методика определения термодинамических функций галогенидов металлов из условия обращения направления транспорта. Более точно термодинамические функции галогенидов металлов можно определить из так называемых условий обращения направления транспорта.

Если в транспортирующей системе существует несколько гетерогенных равновесий первичной твердой фазы с газовой фазой, то направление транспорта исходной твердой фазы под действием

температурного перепада при изменении условий опыта может стать обратным: появится «критическая точка разложения». Графическое изображение зависимости температуры осаждения T_2 от температуры испарителя $T_{исп}$, при которых наблюдается обращение направления транспорта при фиксированной температуре синтеза T_1 , называется кривой «нулевого роста».

Математическое условие обращения направления транспорта может быть получено из анализа уравнений (2.39) и (2.40) для случая, когда в системе протекают две реакции. Так как скорость осаждения металла равна

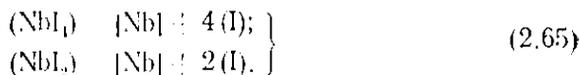
$$W_s = (v_{1s}/v_{11} + \omega v_{2s}/v_{22}) q_1, \quad (2.63)$$

где q_1 и ω вычисляются по уравнениям (2.39) и (2.40); v_{1s} и v_{2s} — стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций, относящиеся к твердой фазе, то возможны два условия обращения в нуль величины W_s : $q_1 = 0$; $(v_{1s}/v_{11} + \omega v_{2s}/v_{22}) = 0$. Первое условие не представляет практического интереса, так как его выполнение требует равенства парциальных давлений компонентов в зонах сырья и подложки. Таким образом, условием того, что скорость переноса металла в направлении $T_1 \rightarrow T_2$ будет равна скорости переноса в обратном направлении $T_2 \rightarrow T_1$ при наличии двух гетерогенных реакций, будет обращение в нуль коэффициента при потоке A_1 -го вещества в уравнении (2.63):

$$v_{1s}/v_{11} + \omega v_{2s}/v_{22} = 0. \quad (2.64)$$

С помощью уравнения (2.64), а также уравнений закона Дальтона и сохранения вещества могут быть вычислены энтальпии и энтропии галогенидов металлов при рабочих температурах. Рассмотрим основные положения методики определения термодинамических функций на примере химического транспорта ниобия в системе ниобий — под.

Оценочный анализ равновесного состава газовой фазы в этой системе (см. рис. 2.6) показал, что транспорт ниобия в первом приближении осуществляется двумя модами: NbI_2 и NbI_4 . Тогда основные реакции, протекающие в аппарате, можно записать в следующем виде:



При выполнении условия обращения направления транспорта скорость осаждения ниобия будет равна нулю, поэтому будут справедливы уравнение сохранения числа грамм-атомов ниобия

$$q_{NbI_4} + q_{NbI_2} = 0; \quad (2.66)$$

и уравнение сохранения числа грамм-атомов мода

$$4q_{NbI_4} + 2q_{NbI_2} + q_I = 0. \quad (2.67)$$

Реакции (2.65), определяющие процесс транспорта в этой системе, можно записать в виде суммарной гомогенной реакции:



Тогда выражения (2.19) для потоков мода, динодида и тетрадида ниобия, записанные через парциальные давления, будут иметь вид:

$$\begin{aligned} q_{\text{I}} &= \kappa \ln [(P_{1,2} - P_{\Sigma}) / (P_{1,1} - P_{\Sigma})]; \\ q_{\text{NbI}_2} &= 0,5\kappa \ln [(2P_{\text{NbI}_{2,2}} - P_{\Sigma}) / (2P_{\text{NbI}_{2,1}} - P_{\Sigma})]; \\ q_{\text{NbI}_4} &= 0,5\kappa \ln [(2P_{\text{NbI}_{4,2}} - P_{\Sigma}) / (2P_{\text{NbI}_{4,1}} - P_{\Sigma})], \end{aligned}$$

где

$$\kappa = DP_i / RTL;$$

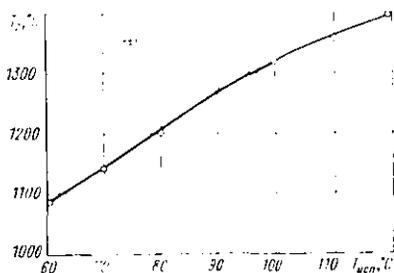


Рис. 2.13. Кривая нулевого роста в системе ниобий - йод

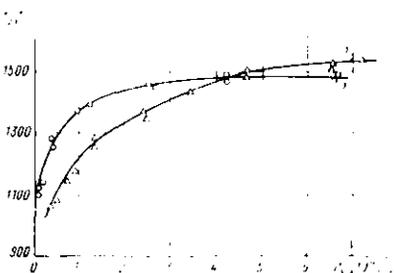


Рис. 2.14. Кривые нулевого роста в системах цирконий - йод (1) и гафний - йод (2)

индексы 1 и 2 относятся к зонам синтеза и осаждения соответственно. Далее, используя (2.66) и (2.67) и учитывая, что парциальные давления мода и динодида в зоне синтеза, а тетрадида в зоне осаждения при температурах сырья 703 К и подложки 1273 К близки к нулю (см. рис. 2.6), нетрудно получить

$$3P_{\text{NbI}_{2,2}} = P_{\Sigma}; \quad 2P_{\text{NbI}_{2,2}} = P_{1,2}. \quad (2.69)$$

Выражая константу равновесия реакции диссоциации динодида ниобия через суммарное давление с учетом (2.69) и подставляя в полученное выражение экспериментальные данные (рис. 2.13), методом наименьших квадратов можно определить коэффициенты в уравнении закона действующих масс.

Кривые нулевого роста для некоторых других систем представлены на рис. 2.14 и 2.15, а вычисленные из эксперименталь-

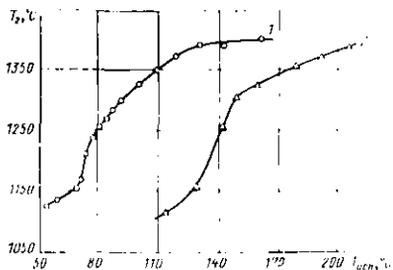


Рис. 2.15. Кривые нулевого роста в системах молибден - хлор (1) и вольфрам - хлор (2)

ных данных коэффициенты A и B в уравнении закона действующих масс сведены в табл. 2.4.

Случайные ошибки являются результатом неточности регистрации температур испарителя (± 1 К) и подложки (± 10 К) и использования уравнений сублимации, константы которых определены с погрешностью 3—5 %. По сравнению с методикой определе-

Таблица 2.4. Коэффициенты A и B в уравнении закона действующих масс, определенные из условий обращения направления транспорта

Реакция	A	AA	$B, \text{К} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta B}{B}, \%$	$\Delta T, \text{К}$
$(\text{WCl}_4) \rightleftharpoons [\text{W}] + 4(\text{Cl})$	50,3	5,1	106,5	11,6	1400—1700
$(\text{WCl}_2) \rightleftharpoons [\text{W}] + 2(\text{Cl})$	17,0	2,1	35,4	4,5	1400—1700
$(\text{MoCl}_4) \rightleftharpoons [\text{Mo}] + 4(\text{Cl})$	52,7	5,3	117,0	12,0	1400—1700
$(\text{MoCl}_2) \rightleftharpoons [\text{Mo}] + 2(\text{Cl})$	18,2	2,2	39,1	4,2	1400—1700
$(\text{ZrI}_4) \rightleftharpoons [\text{Zr}] + 4(\text{I})$	26,6	3,3	67,5	9,5	1300—1900
$(\text{ZrI}_2) \rightleftharpoons [\text{Zr}] + 2(\text{I})$	9,6	2,1	22,7	3,2	1300—1900
$(\text{HfI}_4) \rightleftharpoons [\text{Hf}] + 4(\text{I})$	17,1	2,0	67,0	7,1	1400—1800
$(\text{HfI}_2) \rightleftharpoons [\text{Hf}] + 2(\text{I})$	6,4	1,1	22,8	2,3	1300—1800
$(\text{NbI}_2) \rightleftharpoons [\text{Nb}] + 2(\text{I})$	11,4	1,2	22,2	2,3	1300—1700

ния термодинамических функций из кинетики осаждения металлов данная методика имеет следующие преимущества: простота и экспрессность вычислений, более высокая точность и надежность полученных результатов, что связано с определением не абсолютных значений давлений компонентов, а их логарифмов.

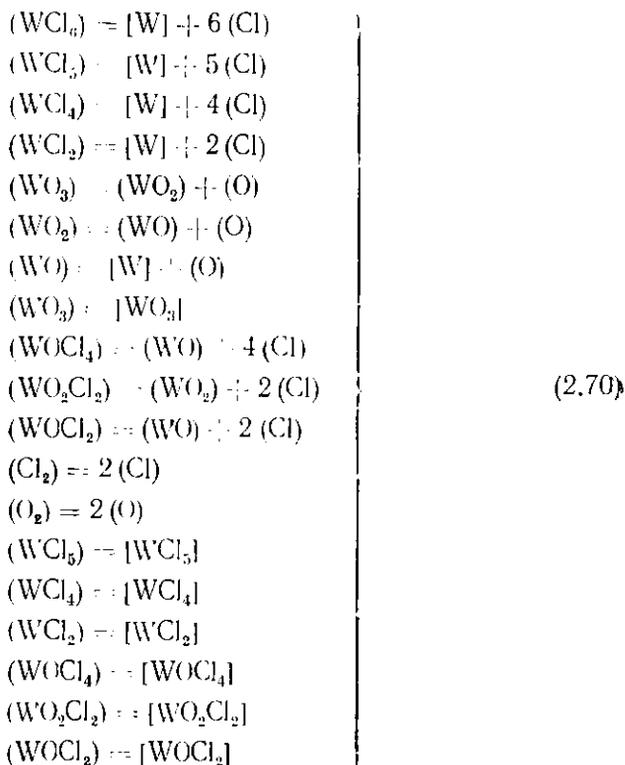
Термодинамический анализ при исследовании механизмов переноса примесей в процессе транспорта металлов

Термодинамический анализ транспортных реакций используется не только для определения режимов, при которых достигаются максимальные скорости осаждения, но и с целью повышения эффективности очистки исходного металла от ряда примесей. Во втором случае на основании проведенных расчетов сложных химических равновесий в системах Me —примесь—галоген удается предсказать или оптимальные значения параметров процесса, или пути разработки новых технологических схем, что позволяет повысить эффективность рафинирования. Рассмотрим особенности такого анализа на примере процесса получения высокочистых осадков вольфрама из смеси его хлоридов с помощью химических транспортных реакций.

Наиболее вредными примесями в вольфраме, которые сильно понижают его пластичность и ухудшают физические свойства, являются кислород, железо, алюминий и кремний. Поэтому необходимо провести термодинамический анализ равновесного состава газовой фазы в системах вольфрам—хлор, вольфрам—кислород—хлор, вольфрам—железо—хлор, вольфрам—алюминий—хлор и вольфрам—кремний—хлор.

Как следует из приведенной диаграммы вольфрам — хлор (см. рис. 2.9), транспорт вольфрама при температурах выше 1573 К осуществляется ди- и тетрахлоридами вольфрама. Температура начала диссоциации WCl_2 и WCl_4 с ростом общего давления возрастает. Основными компонентами в газовой фазе должны быть пентахлорид вольфрама в температурном интервале 500–620 К, тетрахлорид вольфрама при температурах 620–1470 К, дихлорид вольфрама и атомарный хлор в высокотемпературной области.

Наиболее часто встречающейся примесью как в загружаемом в испаритель гексахлориде вольфрама технической чистоты, так и в исходном сырьевом металле является кислород. С целью изучения влияния кислорода на состав газовой фазы, образующейся в этих условиях, построим диаграмму состояния системы вольфрам — кислород — хлор. Для составления системы независимых химических реакций помимо реакций, описывающих систему вольфрам — хлор, запишем дополнительные реакции, учитывающие взаимодействие кислорода как с вольфрамом, так и с его хлоридами:



Определение граничных парциальных давлений компонентов проводится из системы уравнений, записанных на основании законов действующих масс и Дальтона для реакций (2.70). Результаты расчетов представлены на рис. 2.16, откуда следует, что основным

соединением, осуществляющим транспорт вольфрама к поверхности осаждения, является его диоксидхлорид. Парциальные давления других веществ в газовой фазе значительно ниже. Анализ состава газовой фазы в системе вольфрам — кислород — хлор показывает, что при проведении процесса химического транспорта вольфрама необходимо очищать газовую фазу реакционного объема от кислородосодержащих примесей вольфрама путем их принудительного удаления, в противном случае кислород будет транспортироваться из сырья в осадок.

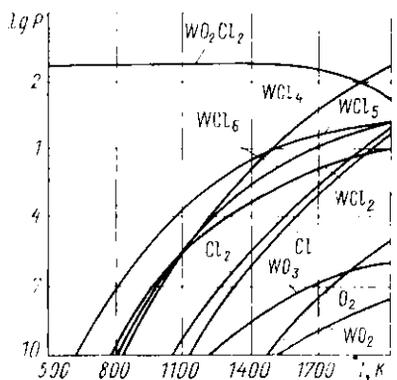


Рис. 2.16. Равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам — кислород — хлор при температуре испарителя 400 К

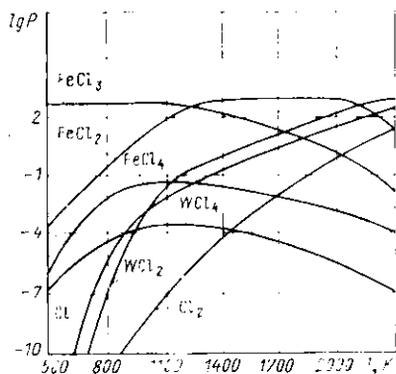
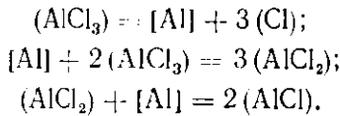


Рис. 2.17. Равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам — железо — хлор при температуре испарителя 440 К и содержании железа $4,8 \cdot 10^{-2} \%$

На рис. 2.17 приведены результаты расчета диаграммы состояния вольфрам — железо — хлор, откуда следует, что основными компонентами в газовой фазе должны быть треххлористое железо при 770—1220 К, дихлорид железа при 1220—1970 К, смесь паров дихлорида железа и атомарного хлора при более высокой температуре. Очевидно, что температура ≈ 1570 К будет критической (при ней начнется термическая диссоциация хлоридов железа). Эта точка будет характеризоваться равновесием двух реакций в зоне осаждения: $2(\text{FeCl}_3) + [\text{Fe}] = 3(\text{FeCl}_2)$; $(\text{FeCl}_3) = [\text{Fe}] + 3(\text{Cl})$. Иными словами, в этой точке скорость транспорта железа будет равна нулю. При возрастании температуры пары хлоридов железа будут разлагаться с выделением железа на подложку.

Аналогичные расчеты могут быть выполнены для системы W — Al — Cl (рис. 2.18). Видно, что основными компонентами в газовой фазе в этом случае будут трихлорид алюминия в интервале температур 770—1170 К, дихлорид алюминия в температурной области 1170—2070 К и монохлорид алюминия с хлором при более высоких температурах. При температуре 1670 К начинается разложение хлоридов алюминия, описываемое тремя реакциями:



Несоответствие между низкой температурой плавления алюминия и высокой температурой диссоциации его хлоридов является кажущимся, так как в реакционном объеме всегда будут присутствовать примеси кислорода, который образует с алюминием устойчивые окислы.

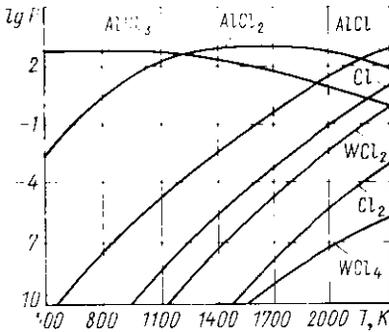


Рис. 2.18. Равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам—алюминий—хлор при температуре испарителя 1400 К и содержании алюминия $4,9 \cdot 10^{-2} \%$.

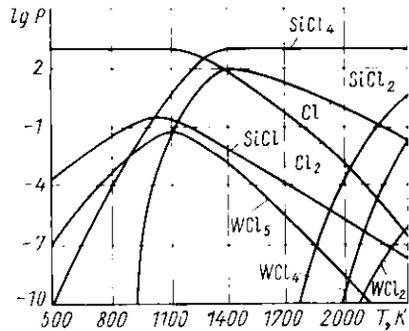


Рис. 2.19. Равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам—кремний—хлор при температуре испарителя 1400 К и содержании кремния $3 \cdot 10^{-2} \%$.

На рис. 2.19 представлен равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам—кремний—хлор. Основными компонентами в газовой фазе здесь будут тетрахлорид кремния, дихлориды кремния и вольфрама при температурах ниже 1770 К и атомарный хлор при более высоких температурах. Осаждение примеси кремния будет происходить в зоне разложения только по одной реакции $(\text{SiCl}_4) = [\text{Si}] + 4(\text{Cl})$.

Для всех рассмотренных диаграмм следует отметить, что результаты сделанных расчетов справедливы лишь для начального фиксированного момента времени и они не будут характеризовать дальнейший ход процесса транспорта. Это вызвано тем, что концентрации атомов примесных элементов на поверхности исходного металла с течением времени будут изменяться до установления равновесных значений. Влияние концентрации примесного элемента (железа) на равновесный состав газовой фазы показано на рис. 2.20, из которого следует, что даже незначительное изменение концентрации, особенно в области малых значений последней, качественно меняет состав газовой фазы.

На основании термодинамического анализа рассмотренных систем можно выделить три условия, при соблюдении которых воз-

можно глубокая очистка от примесей кислорода, железа, алюминия и кремния:

1) проведение процесса осаждения при таких режимах, когда уменьшается диссоциация соединений примесных элементов в зоне подложки (при температуре последней меньше 1470 К);

2) поддержание температуры поверхности осаждения значительно выше температуры испарения примесного элемента;

3) непрерывное удаление соединений примесных элементов из газовой фазы.

Первое и второе условия имеют существенные недостатки: низкие скорости осаждения вольфрама и большие энергетические затраты соответственно. Третье условие является наиболее подходящим, и оно было реализовано П. Н. Гавриловым при использовании способа псевдозамкнутого объема.

Полученные осадки вольфрама в аппаратах псевдозамкнутого типа имеют высокую степень чистоты по названным примесям (табл. 2.5), а так-

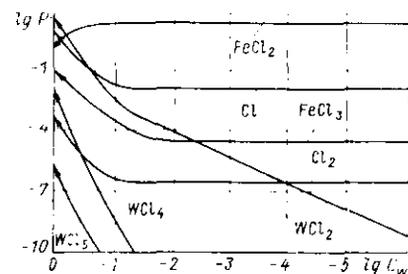


Рис. 2.20. Зависимость равновесного состава газовой фазы от активности вольфрама в системе вольфрам — железо — хлор при температуре испарителя 400 К и температуре подложки 1570 К.

же низкую микротвердость 340—400 кг/мм² по сравнению с исходным материалом 610—700 кг/мм² и металлом, полученным методом ван Аркеля и де Бура 420—510 кг/мм².

Таблица 2.5. Содержание примесей в вольфраме

Методика получения осадков	Содержание примесей, %						
	H	O	C	N	Fe	Al	Si
Замкнутый объем	0,002	0,004	0,006	0,001	—	—	—
Псевдозамкнутый объем	0,0001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0002	0,0002
Исходный металл	0,0003	0,011	0,06	0,002	0,048	0,0049	0,03

С помощью описанной выше методики термодинамического анализа процессов транспорта были определены оптимальные режимы рафинирования ряда металлов и существенно повышена эффективность очистки циркония, хрома, молибдена, ниобия, тантала, ванадия и гафния.

Учет неравновесности химического транспорта металлов

Как было показано выше, квазиравновесная модель химического транспорта металлов может быть использована для определения максимально достижимых скоростей осаждения. Однако, как следует из сравнения экспериментальных и

теоретических кривых, приведенных на рис. 2.10 и 2.11, квазиравновесное приближение, в случае когда параметры процесса далеки от оптимальных, приводит не только к количественным, но и к качественным ошибкам, что, в частности, не позволяет связать процессы массопереноса и кристаллизации. Для того чтобы предсказывать значения скоростей осаждения при любых режимах, необходимо проанализировать процессы транспорта металлов с учетом неравновесности. Следует отметить, что неравновесная теория химических транспортных реакций начала развиваться только в последнее время и разработана пока только для случаев, когда в газовой фазе присутствуют всего два вещества.

Рассмотрим процесс химического транспорта металлов при протекании в системе реакции (2.5). Тогда для расчета скорости осаждения металлов с учетом конвективного стефановского потока и концентрационной диффузии можно использовать выражение (2.19), в котором фигурируют граничные парциальные давления компонентов. Последние, как уже отмечалось, могут быть определены исходя из квазиравновесного приближения. Однако такое приближение дает удовлетворительные результаты только тогда, когда скорость осаждения лимитируется скоростью доставки металла к подложке, а скорости химических процессов близки к скоростям массопереноса. Согласно формальной кинетике скорость протекания химической реакции может быть определена по уравнению*

$$\omega = k^+ \prod_{i=1}^m P_i^{v_i} - k^- \prod_{i=m}^n P_i^{v_i}, \quad (2.71)$$

где m — число исходных веществ; $(n-m)$ — число продуктов реакции; k^+ и k^- — константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно.

Распространяя определение скорости химической реакции для аппаратов непрерывного действия полного вытеснения на случай химического транспорта металлов в реакторах с замкнутым (см. рис. 2.3) или псевдозамкнутым (см. рис. 2.4) объемом, будем понимать под скоростью химической реакции плотность диффузионного потока одного из исходных веществ в рассматриваемой зоне. Такое определение скорости химической реакции позволяет записать два граничных условия для плотности диффузионного потока A_j -го вещества:

$$\left. \begin{aligned} q_j(0) &= k_1^+ \prod_{i=1}^m P_{i1}^{v_i} - k_1^- \prod_{i=m}^n P_{i1}^{v_i}; \\ q_j(L) &= k_2^+ \prod_{i=m}^n P_{i2}^{v_i} - k_2^- \prod_{i=1}^m P_{i2}^{v_i}, \end{aligned} \right\} \quad (2.72)$$

где индексы 1 и 2 относятся к зонам синтеза и осаждения соответственно.

Введем величину δP_{jk} , равную разности между парциальным давлением A_j -го вещества в зоне k (P_{jk}^0), соответствующим условию равновесия, и реальным парциальным давлением данного вещества (P_{jk}):

$$\delta P_{jk} = P_{jk}^0 - P_{jk}. \quad (2.73)$$

* На практике в уравнении (2.71) показатели степеней при парциальных давлениях сильно отличаются от значений стехиометрических коэффициентов v_i . Поэтому вместо v_i в выражении (2.71) следует использовать величину порядка реакции θ_i по компоненту A_i . В дальнейшем такая замена будет нами выполнена.

Величину $\delta P_{j,k}$, определенную таким образом, будем называть абсолютным пересыщением газовой фазы по A_j -му веществу в зоне k . Тем самым мы распространим классическое определение пересыщения, сделанное Г. Хонигманом, на случай химического транспорта металлов. Абсолютное пересыщение согласно термодинамике необратимых процессов является функцией от плотности диффузионного потока:

$$\delta P_{jk} = f_{jk}(q_j), \quad (2.74)$$

причем
$$\lim_{q_j \rightarrow 0} \delta P_{jk} = 0. \quad (2.75)$$

Уравнение (2.75) является математическим выражением того факта, что в равновесных условиях скорость химической реакции равна нулю.

Разложим функцию f_{jk} в ряд Маклорена по степеням q_j и ограничимся линейным членом разложения

$$f_{jk} = f_{jk}(0) + f'_{jk}(0) q_j, \quad (2.76)$$

где в силу (2.75)

$$f_{jk}(0) = 0. \quad (2.77)$$

Рассмотрим для простоты математических выкладок бинарную смесь. Тогда, дифференцируя (2.73) с учетом (2.74), получим для зоны синтеза

$$df_{11}/dq_1 = -dP_{11}/dq_1 \quad (2.78)$$

и для зоны осаждения

$$df_{12}/dq_1 = -dP_{12}/dq_1. \quad (2.79)$$

Таким образом, для вычисления df_{jk}/dq_1 необходимо определить производные от граничных парциальных давлений по плотности диффузионного потока в окрестности точки нуль. Дифференцируя уравнение (2.79) по P_{11} и P_{12} с учетом (2.76) — (2.79), получаем

$$\delta P_{11} = \frac{\ln \left[\frac{(v_1 + v_2) P_{11}^0 - v_1 P_\Sigma - (v_1 + v_2) \delta P_{11}}{(v_1 + v_2) P_{12}^0 - v_1 P_\Sigma - (v_1 + v_2) \delta P_{12}} \right]}{(v_1 + v_2) \left[\frac{1}{(v_1 + v_2) P_{11}^0 - v_1 P_\Sigma} - \frac{1}{(v_1 + v_2) P_{12}^0 - v_1 P_\Sigma} \frac{dP_{12}}{dP_{11}}(0) \right]}; \quad (2.80)$$

$$\delta P_{12} = \frac{\frac{dP_{12}}{dP_{11}}(0) \ln \left[\frac{(v_1 + v_2) P_{11}^0 - v_1 P_\Sigma - (v_1 + v_2) \delta P_{11}}{(v_1 + v_2) P_{12}^0 - v_1 P_\Sigma - (v_1 + v_2) \delta P_{12}} \right]}{(v_1 + v_2) \left[\frac{1}{(v_1 + v_2) P_{12}^0 - v_1 P_\Sigma} \frac{dP_{12}}{dP_{11}}(0) - \frac{1}{(v_1 + v_2) P_{11}^0 - v_1 P_\Sigma} \right]}. \quad (2.81)$$

Для того чтобы рассчитать величины пересыщений, необходимо определить значения граничных парциальных давлений P_{11}^0 и P_{12}^0 , а также dP_{12}/dP_{11} при $q_1=0$. С этой целью рассмотрим изменение свободной энергии Гиббса при

протекании реакции (2.5) в зоне k :

$$\Delta G_k = -RT_k \ln Kp_k + RT_k \sum_{i=1}^n v_i \ln P_{ik}, \quad (2.82)$$

где T_k — температура в зоне k ; Kp_k — константа равновесия реакции в зоне k .

Так как величина ΔG_k аналогично плотности диффузионного потока характеризует неравновесность процессов, протекающих в зонах синтеза и осаждения, то абсолютное пересыщение будет являться функцией от изменения свободной энергии Гиббса

$$\delta P_{jk} = F_{jk} (\Delta G_k). \quad (2.83)$$

Разлагая функцию F_{jk} в ряд Маклорена по степеням ΔG_k и вычисляя первые производные F'_{jk} в точке нуля, нетрудно получить уравнения, связывающие величины пересыщений с граничными парциальными давлениями:

$$\delta P_{11} = - \frac{P_{11}^0 (P_{\Sigma} - P_{11}^0)}{[v_2 P_{\Sigma} + (v_2 - v_1) P_{11}^0]} [-\ln Kp_1 + v_1 \ln (P_{11}^0 - \delta P_{11}) + v_2 \ln (P_{\Sigma} - P_{11}^0 + \delta P_{11})]; \quad (2.84)$$

$$\delta P_{12} = \frac{P_{12}^0 (P_{\Sigma} - P_{12}^0)}{[v_1 P_{\Sigma} + (v_2 - v_1) P_{12}^0]} [-\ln Kp_2 + v_1 \ln (P_{12}^0 - \delta P_{12}) + v_2 \ln (P_{\Sigma} - P_{12}^0 + \delta P_{12})]. \quad (2.85)$$

Мы получили систему трансцендентных уравнений с четырьмя неизвестными (2.82)—(2.85), решив которую можно определить величины абсолютных пересыщений и граничных парциальных давлений, соответствующих условию равновесия.

Производную $dP_{12}/dP_{11}(0)$ можно вычислить, приравняв скорости химических реакций в зонах сырья и подложки с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\left. \begin{aligned} q_1(0) &= k_1^+ (P_{\Sigma} - P_{11})^{-v_2} - k_1^- P_{11}^{v_1}; \\ q_1(L) &= k_2^+ P_{12}^{v_1} - k_2^- (P_{\Sigma} - P_{12})^{-v_2}. \end{aligned} \right\} \quad (2.86)$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций равно константе равновесия:

$$Kp = k^+/k^-,$$

и константа скорости экспоненциально зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (2.87)$$

где E_a — энергия активации реакции; k_0 — константа, зависящая от структуры поверхности, на которой протекает реакция, от эффективных площадей взаимодействия, от скорости адсорбции и хемосорбции и т. д. Тогда для величины $dP_{12}/dP_{11}(0)$ получим выражение

$$\frac{dP_{12}}{dP_{11}}(0) = \frac{\exp[-E_a(T_2 - T_1)/(T_1 T_2)] [(1/Kp_1) - 0_2 (P_{\Sigma} - P_{11}^0)^{-0_2 - 1}] \delta S_1}{(-0_2) [Kp_2 - 0_2 (P_{\Sigma} - P_{12}^0)^{-0_2 - 1}] \delta S_2}, \quad (2.88)$$

что справедливо в случае, когда отношение констант k_{01} и k_{02} можно заменить на отношение эффективных площадей взаимодействия δS_1 и δS_2 . Этот случай наиболее часто реализуется на практике при нанесении специальных покрытий на внешние поверхности труб или на металлическую фольгу в аппаратах цилиндрического типа.

Решая систему (2.80), (2.81), (2.84), (2.85) и (2.88) на ЭВМ методом Ньютона, можно получить ожидаемые значения скоростей осаждения металлов

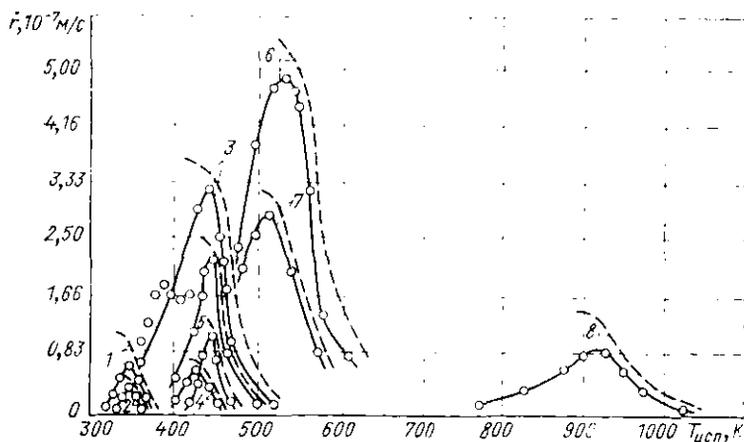


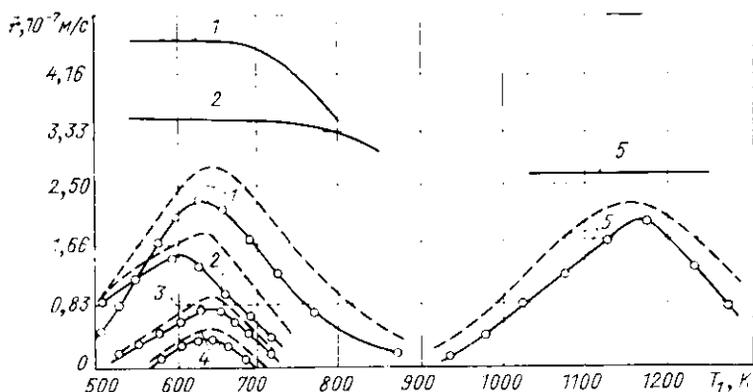
Рис. 2.21. Зависимость скорости осаждения металлов от температуры испарителя при фиксированных температурах зоны синтеза и подложки (расчет с учетом неравновесности процесса и экспериментальные данные):

1 — $T_1=620$ К, $I=4$ А, система титан-йод; 2 — $T_1=620$ К, $I=3,25$ А, система титан-йод; 3 — $T_1=670$ К; $T_2=1770$ К, система вольфрам-хлор; 4 — $T_1=670$ К, $T_2=1670$ К, система молибден-хлор; 5 — $T_1=570$ К, $T_2=1570$ К, система молибден-хлор; 6 — $T_1=590$ К, $T_2=1570$ К, система цирконий-под; 7 — $T_1=570$ К, $T_2=1370$ К, система цирконий-под; 8 — $T_1=1020$ К, $T_2=1520$ К, система ванадий-йод.

при различных параметрах проведения процесса транспорта в предположении, что химические реакции имеют первый порядок. Результаты таких расчетов представлены на рис. 2.21 и 2.22*. Наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

Следует отметить, что, несмотря на достигнутый в последнее время существенный прогресс в области разработки неравновесной теории транспортных реакций, эта проблема еще далека от своего решения. Создание же неравновесной теории позволяет не только связать процессы кристаллизации и химического транспорта при любых механизмах массопереноса, но и определять оптимальные технологические параметры и пути разработки новых технологических схем. Для успешного решения этой кардинальной проблемы, несомненно, необходимы совместные усилия ведущих специалистов, занимающихся не только теорией транспортных реакций, но и теорией кристаллизации, молекулярной физикой, неорганической химией, термодинамикой и кинетикой химических реакций.

* На рис. 2.21 и 2.22 пунктиром отмечены кривые, полученные расчетным путем с учетом неравновесности процесса химического транспорта.



Р и с. 2.22. Зависимость скорости осаждения металлов от температуры зоны испарения при фиксированных температурах испарителя и подложки (расчет с учетом неравновесности процесса и экспериментальные данные):

1 $T_{\text{исп}}=370$ К, $T_7=1670$ К, система молибден-хлор; 2 $T_{\text{исп}}=590$ К, $T_7=1890$ К, система вольфрам-хлор; 3 $T_{\text{исп}}=310$ К, $I=4$ А, система титан-под; 4 $T_{\text{исп}}=310$ К, $I=3,25$ А, система титан-под; 5 $T_{\text{исп}}=870$ К, $T_7=1170$ К, система ванадий-под.

2.3. МЕТОДЫ ПИРОЛИЗА И ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Для получения металлов, а также покрытий на различных подложках химическим осаждением с использованием реакций пиролиза в проточке и реакций восстановления водородом обычно применяются карбонилы, фториды, хлориды или гидриды соответствующих металлов (см. табл. 2.6). Основное достоинство этих методов состоит в том, что относительно плотные и пластичные осадки металлов и покрытия могут быть получены при сравнительно низкой температуре подложки и без применения «высокого вакуума» в реакционной системе.

Так, карбонильные осадки и покрытия вольфрама и молибдена с относительно невысокой твердостью получают при температуре подложки 720—770 К и давлении выделившегося СО около 10 Па, а фторидные — при температуре подложки 770—870 К и давлении в аппарате, изменяющемся от 100 до 1000 Па.

Однако адгезия осадков и покрытий в обоих случаях невысока, и они склонны к рекристаллизации при высоких температурах эксплуатации. Для обеспечения хорошей адгезии покрытий с подложкой и уменьшения склонности последних к рекристаллизации необходимо проводить осаждение при более высоких температурах с целью увеличения скорости диффузии атомов основного металла в материал подложки. Однако повышение температуры осаждения в этих методах приводит к увеличению скоростей протекания химических реакций в зоне подложки, в результате чего образуются пористые осадки с плохим сцеплением. Основным недостатком методов пиролиза в проточке и восстановления летучих галогенидов водородом является относи-

тельно невысокая степень чистоты получаемых осадков и покрытий. Это объясняется тем, что применяемые для пиролиза и восстановления соединения требуются предварительно подвергать тонкой очистке от примесей, так как в самих процессах пиролиза и восстановления водородом не только не происходит дополнительной очистки, но наблюдается некоторое загрязнение кристаллизующегося из газовой фазы металла за счет частичного попадания примесей из окружающей среды, восстановителя (водорода) и летучих продуктов коррозии аппаратуры.

Пиролиз карбониллов металлов в потоке

Как видно из табл. 2.6, наиболее легко разлагающимися при сравнительно низких температурах соединениями являются карбонилы. Поэтому их пиролиз с целью получения порошков металлов, покрытий или массивных прутков применяется в технике уже в течение нескольких десятилетий. Вначале 1970-х гг. общий выпуск карбонильного никеля в Канаде, Англии и Франции оценивался в 140—180 тыс. тонн в год. Производство карбонильного никеля в виде порошков, покрытий и компактного спеченного металла создано также в СССР. Методом пиролиза карбониллов производится железоникелевые порошки заданного состава для изготовления магнитомягких прессованных торондов и лент, заменяющих литой пермаллой и превосходящих его по свойствам.

С 1953 г. в СССР существует промышленное производство порошков карбонильного железа (ПКЖ). Оно основано на термическом разложении карбонила железа в присутствии аммиака при атмосферном давлении и температуре 570—620 К. Газообразный аммиак вводится в реакционный аппарат из расчета 40 л на 1 кг ПКЖ для увеличения объема и скорости движений газовой фазы, что обеспечивает получение мелкодисперсного порошка, состоящего из частиц железа сферической формы и «луковичного» строения. Из таких порошков производится высокочастотные сердечники радиоаппаратуры, электромагнитные муфты и другие детали приборов электронной техники, ферромагнитные карбонильные пленки, применяющиеся для записи и хранения информации в вычислительной технике.

Этим методом получают и некоторые тугоплавкие металлы, такие, как вольфрам, молибден и др.

Пиролиз всех карбониллов подчиняется аналогичным зависимостям скорости осаждения металла от температуры покрываемой поверхности. При низкой температуре она имеет вид, типичный для кинетики химических реакций, поэтому логично предположить, что в этих условиях лимитирующей стадией процесса является химическая реакция на поверхности металла. Эта область, называемая областью химической кинетики, простирается до 670 К для карбонила молибдена, до 498 К для карбонила железа, до 970 К для карбонила вольфрама и т. д.

Таблица 2.6. Свойства некоторых важных соединений, применяемых для получения чистых металлов и покрытий в проточке и восстановлением водородом

Металл	Соединение	Метод осаждения металла*	Температура кипения соединения, К	Оптимальная температура соединения, К	$lg P$	Материалы установки для осаждения
W	WF ₆	В	255,9	873—923	$-\frac{3040}{T} - 13,09 lg T + 6,68$	Сталь, медь, тефлон
	WCl ₆	В	610	1073—1373	$-\frac{4580}{T} + 12,85$	Нержавеющая сталь, кварц
	W(CO) ₆	П	—	723—823	$-\frac{4077}{T} + 14,21$	Железо, сталь, стекло
Mo	MoF ₆	В	308	773—873	—	Сталь, медь, тефлон
	MoCl ₅	В	541	1073—1373	$-\frac{5210}{T} + 15,22$	Нержавеющая сталь, кварц
	Mo(CO) ₆	П	428,2 (сублимация)	673—873	$-\frac{3788,3}{T} + 13,83$	Железо, сталь, стекло
Nb	NbCl ₅	В	516	1273—1473	$-\frac{4370}{T} + 12,85$	Нержавеющая сталь, кварц
Ni	Ni(CO) ₄	П	315,3	453—503	—	То же
Fe	Fe(CO) ₅	П	377,7	443—453	—	»
Ta	TaCl ₅	В	507	1373—1573	$-\frac{2975}{T} + 10,80$	»
Re	ReF ₆	В	Жидкость при комнатной температуре	723—973	$-\frac{7453}{T} + 7,02$	Медь, тефлон
	ReOCl ₄	П	501	1523—1773	$-\frac{2380}{T} + 9,75$	Нержавеющая сталь, кварц
	Re ₂ (CO) ₁₀	П	450 (плавление)	873—1273	—	Железо, сталь, стекло
Zr	ZrCl ₄	В	603 (сублимация)	1273—1473	$-\frac{660}{T} - 1,78 \times 10^{-3} lg T - 21,42$	Нержавеющая сталь, стекло, кварц
Si	SiCl ₄	В	329,5	1473	$-\frac{1524}{T} + 9,61$	То же
Ti	TiCl ₄	В	409	1373—1773	$-\frac{2919}{T} + 25,24$	Нержавеющая сталь, кварц
Si	SiH ₄	П	162	1146	—	Нержавеющая сталь, медь, стекло

*П — пиролиз, В — водородное восстановление.

При анализе кинетики процесса пиролиза делается предположение о различных лимитирующих стадиях (среда кинетических), выполняются соответствующие расчеты и сопоставляются теоретически подсчитанные значения скоростей с экспериментально измеренными, на основании чего описывается «истинный механизм» процесса. Здесь уместно дать некоторые важные для дальнейшего рассмотрения определения. Предположим, что мы получили всю возможную информацию, относящуюся к химическому процессу. Эти сведения могут быть выражены с помощью набора данных \mathcal{F} , который включает в себя:

1) $Q(R)$ — качественные определяющие факторы. Эти элементы содержат число компонентов, участвующих в химическом процессе (n), и число элементарных реакций (m), вероятно, представляющих химическое превращение, т. е. $Q(R) = (n, A_1, A_2, \dots, A_n, m)$;

2) $S_j(R)$ и $t_j(R)$ — определяющие факторы элементарных реакций. Эти элементы вводятся для каждой реакции $j=1, 2, \dots, m$ как упорядоченные наборы, содержащие n элементов:

$$(v_{1j}, \dots, v_{ij}, \dots, v_{nj}); (\alpha_{1j}, \dots, \alpha_{ij}, \dots, \alpha_{nj}),$$

где v_{ij} и α_{ij} — приведенные коэффициенты элементарных реакций;

$$\sum_i v_{ij} A_i \rightarrow \sum_i \alpha_{ij} A_i,$$

причем приведенные коэффициенты однозначно определяют уравнение скорости элементарной j -й реакции

$$W_j = k_j \prod_i a_i^{\theta_i}, \quad (2.89)$$

где k_j — константа скорости реакции; a_i — активность вещества A_i , однозначно определяющая концентрацию и парциальное давление; θ_i — порядок реакции по веществу A_i ;

3) $a_i = f_i(k_i, R, \tau)$ — концентрационные функции, где τ — время.

Каждый элемент множества \bar{T} является функцией формальных параметров R (давление, объем, температура и т. д.), определяющих экспериментальные условия химического процесса.

Зафиксируем какой-либо набор формальных параметров R_0 и сделаем следующие определения.

Подмножество элементов $Q, S_j, t_j (\in \bar{T})$, принадлежащих множеству \bar{T} набора полной информации для формальных параметров R_0 , называется «истинным механизмом» процесса и символически обозначается $M(Q, S_j, t_j)$, или просто M .

Подмножество элементов a_i , принадлежащее множеству \bar{T} $U a_i = \bar{T} \rightarrow M \subset \bar{T}$, называется химической кинетикой, основанной на механизме M и обозначаемой K . Функции a_i должны быть

непрерывно дифференцируемы. Набор функций $da_i/d\tau (\dot{a}_i)$ называется дифференциальной кинетикой и обозначается \dot{K} ($i = 1, 2, \dots, n$).

Такая схема позволяет рассмотреть процесс пиролиза карбонов, протекающий в кинетическом режиме. Введем величину β_k , представляющую собой степень заполнения поверхности различными веществами, участвующими в реакции, которая может протекать либо после адсорбции молекул карбонила, либо после прямого соударения. В первом случае образование конечного продукта является следствием двух последовательных стадий - адсорбции и реакции. Скорость процесса в кинетическом режиме определяется самой медленной из них. Кинетическое уравнение для адсорбции вещества из многокомпонентной смеси согласно Лэнгмюру имеет вид:

$$d\beta_i/d\tau = k_i a_i \left(1 - \sum_k \beta_k\right) - k_i' \beta_i, \quad (2.90)$$

где k_i и k_i' - константы скоростей адсорбции и десорбции. Записав систему таких уравнений для всех компонентов смеси, с учетом обращения в нуль производной $d\beta_i/d\tau$ для стационарного процесса получим:

$$\left. \begin{aligned} (k_1 a_1 + k_1') \beta_1 + (k_2 a_1 + k_2') \beta_2 + \dots &= k_1 a_1; \\ (k_2 a_2 + k_2') \beta_1 + (k_2 a_2 + k_2') \beta_2 + \dots &= k_2 a_2; \\ \dots &\dots \\ (k_i a_i + k_i') \beta_1 + \dots + (k_i a_i + k_i') \beta_i + \dots &= k_i a_i; \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (2.91)$$

Будем искать решение в виде

$$\beta_i = \frac{1}{\Delta} \sum_k B_{ik} k_k a_k, \quad (2.92)$$

где Δ - определитель системы (2.91); B_{ik} - алгебраическое дополнение элемента с индексами (i, k) в этом определителе.

Если адсорбируется только одно вещество, то решение (2.92) вырождается в

$$\beta = k_1 a / (k_1 a + k_1') \equiv c / (c + b) \equiv P / (P + b'), \quad (2.93)$$

где вместо активности подставлены концентрация и давление, а $b = k_1' / k_1$.

Чем больше значение b для данного вещества, тем лучше это вещество адсорбируется. Для адсорбированных молекул скорость реакции пропорциональна β . Для молекул, реагирующих путем прямого соударения, скорость пропорциональна концентрации c (давлениям P). Рассмотрим самые простые случаи.

1) Мономолекулярная реакция в адсорбированном состоянии. В этом случае скорость реакции пропорциональна степени заполнения. Если адсорбция протекает быстро, а реакция на по-

поверхности — медленно, то степень заполнения можно определять по равновесной изотерме Лэнгмюра, согласно которой зависимость количества адсорбированного на однородной поверхности* вещества от парциального давления этого вещества в газовой фазе выражается в виде

$$g = g_0 P / (P + b), \quad (2.94)$$

где g_0 и b — постоянные.

Тогда скорость реакции будет равна:

$$W = k\beta = kP_1 / (P + b'), \quad (2.95)$$

где k — константа скорости реакции на поверхности.

При малых давлениях (концентрациях) реакция идет по первому, при больших — по нулевому порядку. Уже отсюда видна особенность гетерогенных реакций: порядок реакции может быть меньше единицы.

Если скорость процесса определяется медленной активированной адсорбцией, то скорость реакции равна скорости адсорбции:

$$W = d\beta/d\tau = k_1 P (1 - \beta) = k_1 P_1 / (P + b'). \quad (2.96)$$

2. Реакция, протекающая путем прямого соударения, блокируется адсорбцией того же вещества. Кинетика такая же, как и для мономолекулярной реакции в адсорбированном состоянии (2.95):

$$W = kP(1 - \beta) = kbP_1 / (P + b'). \quad (2.97)$$

Значительно сложнее проводить аналогичные расчеты при протекании реакции на неоднородной поверхности. Как мы видели (2.96), (2.97) различные механизмы M обычно приводят к кинетическому уравнению типа $W = kc(1 - \beta)$.

Без нарушения общности можно воспользоваться для β выражением типа изотермы Лэнгмюра: $\beta = c^*/(c^* + b)$, где для адсорбционного равновесия c^* есть фактическая, а для химического — равновесная концентрация адсорбирующегося вещества в газовой фазе. Тогда уравнение кинетики примет вид: $W = k \frac{c}{1 + c^*/b}$.

Для неоднородной поверхности это уравнение необходимо проинтегрировать по всем участкам поверхности, на которые она разбивается и которые различаются значениями k и b :

$$W = \int_0^1 \frac{k}{1 + c^*/b} dS,$$

где S — приведенная площадь поверхности. Величины k и b экспоненциально зависят от энергетических характеристик поверх-

* Для неоднородной поверхности имеет место изотерма Фрейндлиха $g = g_0 P^{1/n}$, где $n > 1$.

ности (энергии активации E_a и теплоты адсорбции $E_a^{ад}$). Если принять, что k и b линейно зависят от площади поверхности S , то получим

$$k = k_0 \exp(-\Psi f S); \quad b' = 1/b = b'_0 \exp(-f S),$$

где Ψ, f -- постоянные, характеризующие неоднородность поверхности. В этом случае скорость реакции на неоднородной поверхности выразится интегралом

$$W = \int_0^1 [k_0 \exp(-\Psi f S) dS] / [1 + c^* b'_0 \exp(-f S)]. \quad (2.98)$$

С помощью замены переменных $c^* b'_0 \exp(-f S) = y$ выражение (2.98) приводится к виду

$$W = \frac{k_0 c}{f (c^* b'_0)^\alpha} \int_{y_1}^{y_0} \frac{y^{\alpha-1} dy}{1 + y}, \quad (2.99)$$

где

$$y_1 = (c^* b'_0) \exp(-f); \quad y_0 = c^* b'_0; \quad \alpha = \Psi f.$$

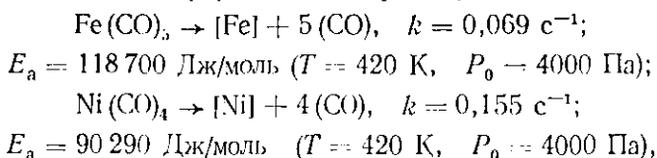
Для широкой области «средних заполнений поверхности» хорошее приближение можно получить, если положить нижний и верхний пределы интегрирования равными нулю и бесконечности соответственно. Действительно, экспоненциальная зависимость y от S приводит к тому, что в широком диапазоне значений α можно считать $y_1 \ll y \ll y_0$, при этом интеграл обращается в постоянное число и зависимость скорости реакции от концентраций принимает следующий вид:

$$W \approx \text{const } c (c^*)^{-\alpha}. \quad (2.100)$$

Если в реакции участвует только одно вещество, адсорбционное равновесие которого определяет степень заполнения, то скорость реакции окажется пропорциональной концентрации этого вещества в степени $(1-\alpha)$, где α лежит в пределах от 0 до 1. Таким образом, реакция оказывается дробного порядка по исходному веществу.

Проводить расчеты по уравнениям (2.96) -- (2.100) можно только в том случае, когда известны формальные параметры процесса и механизм M , которые обычно определяются экспериментально.

Так, реакции пиролиза карбониллов железа и никеля при температуре 400 К имеют первый порядок и характеризуются следующими значениями формальных параметров:



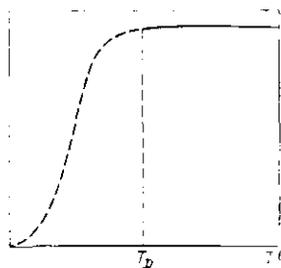


Рис. 2.23. Зависимость скорости осаждения металлов от температуры подложки (T_0 — температура перехода в диффузионную область)

тическом режиме имеют экспоненциальный характер (рис. 2.23), что следует из анализа уравнений химической кинетики (2.95) — (2.100), так как давление (концентрация) и температура связаны экспоненциально.

Экспериментальные и теоретические кинетические зависимости процессов пиролиза дают возможность рациональнее конструировать аппараты для производства порошка и получения металлических карбонильных покрытий.

Аппаратурное оформление метода

На рис. 2.24 изображена схема получения порошков карбонильного железа. Жидкий пентакарбонил железа из напорной емкости 1 через фильтрующие 2 и дозирующие 3 устройства подается в испаритель 4. Пары карбонила из испарителя через патрубок 5, обогреваемый паровой рубашкой, направляются в горловину на крышке аппарата разложения 6 и далее поступают в свободный объем аппарата. Туда же поступает газообразный аммиак, который подается через тангенциальную щель в горловине и смешивается с парами карбонила. В аппарате в присутствии аммиака происходит термическая диссоциация $Fe(CO)_5$ с образованием первичного порошка карбонильного железа и окиси углерода. Последняя, содержащая в небольшом количестве углекислоту и другие газы, удаляется в рукавный фильтр 7, увлекая с собой порошок карбонильного железа, при этом большая часть порошка осаждается в приемнике аппарата разложения, а оставшая часть его задерживается в фильтре 7, в соединительном коллекторе 8 и рукавном фильтре 9. В результате получаются три фракции порошка. Порошки представляют собой полидисперсные системы, различающиеся по среднему диаметру частиц от $3,3 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ м. Отходящая окись углерода на выходе из конечного фильтра поступает на очистку от аммиака в скруббер 10 и далее направляется в галгольдер на синтез пентакарбонила железа.

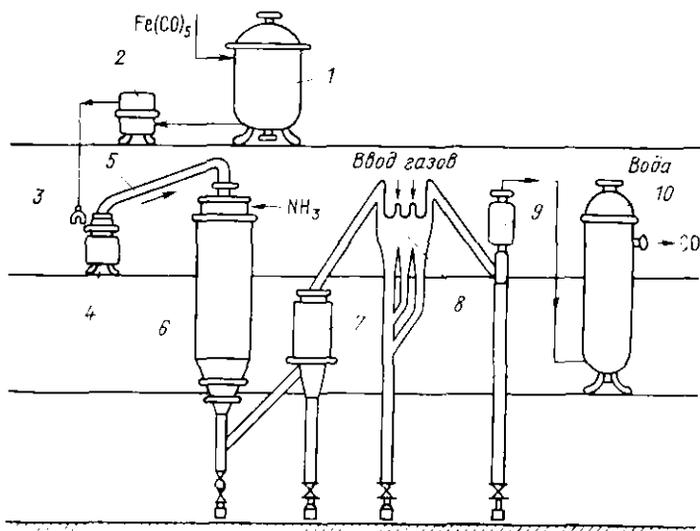
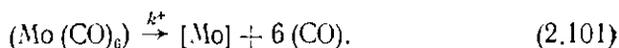


Рис. 224. Принципиальная схема получения порошкового карбонильного железа

Диффузионный режим

При высоких температурах (см. рис. 2.23) процесс пиролиза протекает в диффузионной области, т. е. лимитируется стадиями доставки газообразных реагирующих веществ к поверхности подложки или отвода газообразных продуктов реакции от поверхности подложки в газовую фазу. На практике формирование металлических слоев при пиролизе карбониллов обычно ведется в условиях, соответствующих диффузионной области. Поэтому детальное рассмотрение процесса термического разложения карбониллов металлов, контролируемого диффузией в газовой фазе, представляет несомненный интерес. В качестве примера проанализируем процесс пиролиза карбонила молибдена в проточной системе.

Пусть в газовой фазе присутствуют только пары карбонила. Для математического описания процесса рассмотрим систему удобно представить состоящей из трех подсистем — объемной газовой фазы, пограничного слоя толщины z , через который происходит диффузия исходных газообразных веществ и продуктов реакции, и поверхности раздела газ — твердое тело (рис. 2.25). Пусть процесс разложения карбонила молибдена протекает согласно суммарной реакции



Так как реакция (2.101) при рассматриваемой температуре ($T > 680 \text{ K}$) сильно смещена в сторону образования металла, влия-

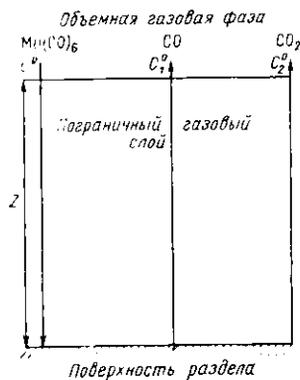


Рис. 2.25. Схема термического разложения уксускарбонила молибдена

дела, при этом карбонил будет диффундировать к поверхности со скоростью

$$q = (D/z)(c^0 - c) = \chi(c^0 - c), \quad (2.103)$$

где $\chi = D/z$.

Аналогично продукты реакции CO и CO₂ на границе раздела имеют концентрации c_1 и c_2 , а в объемной газовой фазе — c_1^0 и c_2^0 соответственно. Тогда процесс термического разложения карбонила молибдена можно представить схематически в виде, приведенном на рис. 2.25. Для реакций (2.101) и (2.102) с учетом закона действующих масс получим

$$-dc/d\tau = kc - \chi(\Psi c^0 - c); \quad (2.104)$$

$$-d[\text{Mo}]/d\tau = kc; \quad (2.105)$$

$$-dc_1/d\tau = -kc + k_1^+ c_1^2 - k_1^- c_2 + \chi_1(c_1 - c_1^0); \quad (2.106)$$

$$-dc_2/d\tau = -k_1^+ c_1^2 + k_1^- c_2 + \chi_2(c_2 - c_2^0); \quad (2.107)$$

$$-d[\text{C}]/d\tau = k_1^+ c_1^2 - k_1^- c_2, \quad (2.108)$$

где $\chi_i = D_i/z$; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии CO и CO₂; $d[\text{Mo}]/d\tau$ и $d[\text{C}]/d\tau$ — скорости осаждения Mo и C; Ψ — коэффициент использования карбонила.

Из уравнения (2.104) и начального условия $c(0) = 0$ получим

$$c = (\Psi \chi c^0 / (\chi + k)) \{1 - \exp[-(\chi + k)\tau]\}. \quad (2.109)$$

Тогда с учетом (2.109) скорость роста молибденового осадка будет равна:

$$\frac{d[\text{Mo}]}{d\tau} = \frac{\Psi c^0}{1/\chi + 1/k} \{1 - \exp[-(\chi + k)\tau]\}. \quad (2.110)$$

В рассматриваемом случае $k \gg 1$. Поэтому период нестационарности $\tau_{ст}$, в течение которого скорость роста осадка достигает практически постоянной величины, очень мал. Следовательно, можно считать, что концентрация карбонила на границе раздела газ-твердое тело мгновенно становится равной ее равновесному значению, т. е. $dc/d\tau = 0$ ($\tau > \tau_{ст}$), откуда получим

$$c = \Psi \chi c^0 / (\chi + k); \quad (2.111)$$

$$\frac{d[Mo]}{d\tau} = \frac{\Psi c^0}{1/\chi + 1/k}. \quad (2.112)$$

Концентрация карбонила в объемной газовой фазе c^0 может быть найдена из условия сохранения количества карбонила:

$$(P_{уип} - P c^0) / \omega - (1 - \Psi) \xi P c^0 - \chi (\Psi c^0 - c) = 0, \quad (2.113)$$

где $P_{уип}$ — равновесное давление паров гексакарбонила молибдена при температуре испарения; P — общее давление в реакторе; ω — сопротивление паропровода; $\xi = \Delta V / RT$; ΔV — скорость откачки из реакционного объема связана со скоростью откачки насоса ΔV_{II} и сопротивлением откачивающей системы ω' уравнением $\Delta V = 1 / (\omega' + 1 / \Delta V_{II})$. Коэффициент использования карбонила Ψ , или, иначе, вероятность попадания молекул карбонила на поверхность, зависит от формы потока и геометрии покрываемой поверхности. Из уравнений (2.111) — (2.113) получим

$$c^0 = \frac{P_{уип}}{P + \omega (1 - \Psi) \xi P + \Psi \omega (1/\chi + 1/k)^{-1}}; \quad (2.114)$$

$$\frac{d[Mo]}{d\tau} = \frac{P_{уип}}{\Psi \omega + (1/k + 1/\chi) P [1 + \omega (1 - \Psi) \xi]}, \quad (2.115)$$

причем равновесное давление паров гексакарбонила молибдена может быть вычислено по термодинамическим данным:

$$\lg P_{уип} = 13,83 - 3788,3/T_{исп}.$$

Характер течения газа в реакционном объеме оказывает большое влияние на толщину пограничного слоя z , а следовательно, и на характеристики процесса.

В случае ламинарного пограничного слоя

$$z = \delta L / \sqrt{Re} = \delta \sqrt{L \eta / \Delta V}, \quad (2.116)$$

где η — вязкость газа; δ — численный коэффициент, зависящий от конкретной геометрии потока; Re — число Рейнольдса. Подставляя (2.116) в уравнение (2.115), можно получить

$$\frac{d[Mo]}{d\tau} = \frac{10^{13,83 - 3788,3/T_{исп}}}{\Psi \omega + (\delta/D + 1/\chi) \sqrt{L \eta / \Delta V} P [1 + \omega (1 - \Psi) \Delta V / RT_0]}. \quad (2.117)$$

Для $\text{Mo}(\text{CO})_6$ при $T > 600$ К справедливо соотношение

$$1/k \ll 1/\chi = (\delta/D) \sqrt{L\eta/\Delta V} \approx T^{-1/4}.$$

Температурная зависимость скорости осаждения, полученная по уравнению (2.117), представлена на рис. 2.23 (сплошная линия). При выводе выражения (2.117) предполагалось, что весь карбонил разлагается на поверхности, а гомогенной реакцией можно пренебречь. Поэтому на кривой (см. рис. 2.23) не обнаруживается максимум скорости осаждения, наблюдаемый обычно на практике.

Очень существенным параметром оказывается скорость откачки. Из уравнения (2.117) следует, что существует максимум скоростей осаждения при $\Delta V_{\max} = RT/W(1-\psi)$. Положение этого максимума в значительной степени определяется геометрией установки, применяемой для осаждения.

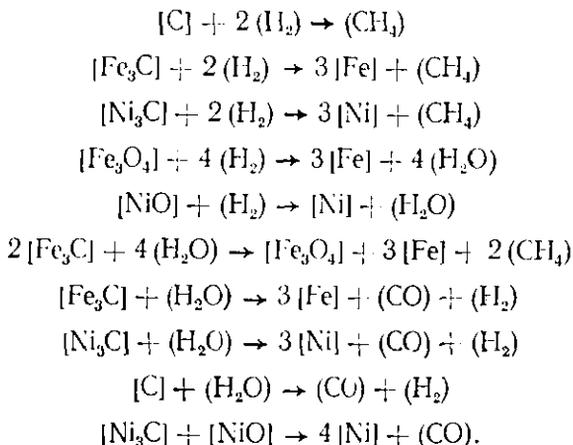
Таким образом, нами были получены основные уравнения массопереноса процесса пиролиза, позволяющие проводить расчеты ожидаемых скоростей осаждения при любых механизмах массообмена.

Удаление примесей из карбонильных порошков

Как уже отмечалось, в порошках и покрытиях, полученных пиролизом карбониллов, всегда содержится некоторое количество углерода и кислорода, что обусловлено побочными реакциями. Количество углерода в карбонильных порошках зависит от температуры в реакторе, так как образующиеся мелкокристаллические частицы ускоряют процесс разложения окиси углерода. При повышении температуры в реакторе с 548 до 633 К содержание углерода в карбонильных железоникелевых порошках возрастает с 0,65 до 2,3 %.

Исследование карбонильных железоникелевых порошков, проведенное химическим и рентгеновским методами, а также методом ЯГР, позволило установить, что углерод присутствует в них преимущественно в виде карбидов и в небольшом количестве в свободном состоянии. Содержание кислорода в карбонильных железоникелевых порошках соизмеримо с содержанием углерода и достигает 0,6—2,0 %. Рентгеновским методом и методом ЯГР было показано, что кислород в железоникелевых порошках присутствует в виде Fe_3O_4 . Таким образом, при пиролизе карбониллов практически невозможно избежать загрязнений осадка углеродом и кислородом, более глубокая очистка от которых может быть достигнута только применением дополнительных операций, например, проводя отжиг в атмосфере водорода. Отжиг спеченных из карбонильных порошков изделий в течение 1—3 ч в атмосфере водорода при 600—700 °С позволяет уменьшить содержание углерода до сотых долей процента, а содержание кислорода - до тысячных долей процента.

Масс-спектрометрический анализ отходящих газов при обезуглероживании порошков показал наличие в них метана и окиси углерода в определенных соотношениях. Анализ состава отходящих газов из порошков позволяет предложить следующее описание процесса удаления примесей:



Результаты экспериментов показали, что в процессе обезуглероживания углерод, связанный в карбид, удаляется в первую очередь и со значительно большей скоростью, чем свободный (сажистый). Для определения константы скорости и энергии активации процесса обезуглероживания проводились эксперименты на установке, в которой навеска порошка или прессованные образцы помещались в вертикальной трубке с пористым дном. Через него проходил водород, равномерно омывая всю загрузку.

Расчет кинетического параметра g для такого процесса можно производить по уравнению А. С. Казеева:

$$\pi = 1 - \exp(-k\tau^g),$$

где π — степень превращения исходного вещества; τ — время; k — константа скорости реакции. После двойного логарифмирования получаем

$$\lg[-\lg(1 - \pi)] = \lg k_1 + g \lg \tau,$$

где $k_1 = k \lg e$.

Графический расчет по экспериментальным данным приводит к $g \approx 1$. Это указывает на то, что обезуглероживание порошка протекает в кинетическом режиме. Так как углерод, связанный в карбид, удаляется в начальный период времени, важно определить константы скорости процесса наиболее трудно удаляемого свободного углерода.

Расчитанная энергия активации процесса обезуглероживания для железных и никелевых порошков составляла $\approx 77,7$ Дж/моль.

Оценка последней была проведена по теории Аррениуса. Со-

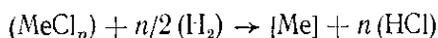
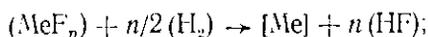
гласно Глестону и Ленднеру в рамках этой теории для оценочных расчетов можно пользоваться также эмпирическим уравнением

$$E_a \approx |\Delta H|/4,$$

где ΔH - тепловой эффект реакции.

2.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛЕТАЧИХ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Процесс восстановления газообразных фторидов и хлоридов водородом согласно суммарным реакциям



приводится при давлении в аппарате от 1330 до 13300 Па. Соотношения компонентов n_1/n_2 , где $n_1 = D_{\text{H}_2}/D_{\text{MeF}_n}$ и $n_2 = D_{\text{H}_2}/D_{\text{MeCl}_n}$ при этом меняются от 12 до 1. Значения коэффициентов использования фторидов и хлоридов при восстановлении водородом достигают 0,98, т. е. значительно выше, чем при пиролизе карбониллов, где они обычно не превышают 0,3.

Методы восстановления фторидов и хлоридов водородом нашли применение для получения таких металлов и полупроводников, как вольфрам, молибден, ниобий, тантал, ванадий, сурьма, кремний и др. (см. табл. 2.6), причем металлы можно получать в виде покрытий и изделий разнообразной конфигурации, монокристаллов и порошков. Например, вольфрамом этим методом покрывают сопла ракетных двигателей больших размеров, изготовляют заготовки для труб различного назначения, наносят покрытия на катоды термоэмиссионных преобразователей ядерной энергии в электрическую и т. д. Как уже указывалось, основными преимуществами этого метода являются низкая температура восстановления (см. табл. 2.6), высокие скорости осаждения, относительно низкие температуры кипения высших фторидов и хлоридов, что делает удобным дозирование и транспортировку последних в реакционную камеру.

Доступность и дешевизна конструкционных материалов, устойчивых в парах безводных фторидов, создают широкие возможности при конструировании аппаратуры для промышленного производства. С этой точки зрения фториды имеют существенное преимущество перед хлоридами. Более эффективно использование фторидов и с точки зрения более низких температур восстановления, как это видно из данных той же табл. 2.6.

К недостаткам метода восстановления фторидов водородом обычно относят относительную сложность и высокую стоимость производства, очистки и хранения безводных высших фторидов, трудность тонкой очистки и опасность работы с газообразным водородом, относительно невысокую степень общей чистоты получаемых этим методом металлов, так как значительное понижение

содержания примесей здесь достигается только на стадии приготовления фторидов из металлокерамического металла. В процессе же восстановления происходит загрязнение металлов фтором, который «замуровывается» в осадок при кристаллизации из газовой фазы и который нельзя полностью удалить при последующей вакуумной плавке. К недостаткам осадков фтористого вольфрама и молибдена относят также «столбчатую» структуру получаемых покрытий, высокие значения микротвердости и низкую пластичность.

Лучшие результаты по чистоте, пластичности и структуре осадков достигнуты при восстановлении водородом хлоридов тех же тугоплавких металлов вольфрама, молибдена, ниобия и тантала. Это, вероятно, можно объяснить более легким удалением из осадков примесей хлора, так как последний имеет больший атомный радиус и не образует таких прочных комплексов, как фтор. Поэтому хлор легче удаляется при последующей переплавке металла, а также в процессе отжига осадков и покрытий в вакууме, что особенно четко проявилось при осаждении хлоридного и фторидного ниобия и тантала.

Основные типы лимитирующих стадий при водородном восстановлении летучих галогенидов металлов водородом можно классифицировать следующим образом: массоперенос типа I — доставка реагентов (скорость доставки реагирующих веществ в зону осаждения); массообмен типа II — массообмен посредством диффузии (обмен реагентами или продуктами реакции между основным потоком газа и поверхностью подложки посредством физических процессов, например диффузии или конвекции); кинетика — поверхностные процессы (адсорбция реагентов, десорбция продуктов реакции, реакция на поверхности, встраивание вещества в решетку).

По сложности математического описания стадий процессы водородного восстановления галогенидов занимают промежуточное положение между процессами пиролиза карбониллов и процессами химического транспорта металлов.

Равновесный процесс. Лимитирующая стадия — подача реагентов в зону осаждения

Процессы водородного восстановления галогенидов металлов, в которых лимитирующей стадией является подача веществ в зону осаждения, довольно редко реализуются на практике. Такие почти равновесные процессы обеспечивают максимальный выход, однако скорости осаждения для них слишком малы. Тем не менее полный термодинамический анализ исследуемой системы $Me - T - H_2$ дает весьма полезную информацию, особенно в отношении участвующих в процессе компонентов и максимального выхода процесса (см. описание квазиравновесной модели химического транспорта металлов, гл. 2). Основное отличие методик термодинамического анализа процессов водородного восстановле-

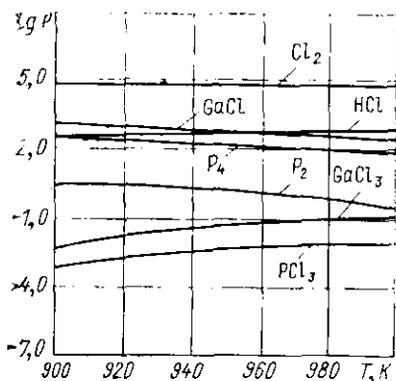
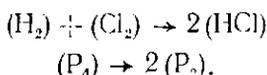
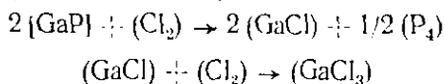


Рис. 2.26. Равновесный состав газовой фазы в системе галлий—фосфор—хлор—водород при $P_{\Sigma} = 10^5$ Па и $P_{\text{GaCl}_3}^0 = 5 \cdot 10^2$ Па

ния галогенидов от методик анализа процессов химического транспорта заключается в необходимости использования уравнений материального баланса. Рассмотрим особенности методики термодинамического анализа процесса водородного восстановления на примере осаждения эпитаксиальных слоев GaP из системы GaP—Cl₂—H₂.

Основными составляющими этой системы являются H₂, Cl₂, HCl, GaCl, GaCl₃, P₄, P₂. Тогда независимая система химических реакций будет иметь следующий вид:



Частичные давления компонентов можно определить совместным решением следующих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} K\rho_1 &= P_{\text{GaCl}}^2 P_{\text{P}_4}^{1/2} / P_{\text{Cl}_2} \\ K\rho_2 &= P_{\text{GaCl}_3} / (P_{\text{Cl}_2} P_{\text{GaCl}}) \\ K\rho_3 &= P_{\text{HCl}}^2 / (P_{\text{Cl}_2} P_{\text{H}_2}) \\ K\rho_4 &= P_{\text{P}_2}^2 / P_{\text{P}_4} \\ P_{\Sigma} &= P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3} + P_{\text{P}_4} + P_{\text{P}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{HCl}} \\ P_{\text{GaCl}} + P_{\text{GaCl}_3} &= 4P_{\text{P}_4} + 2P_{\text{P}_2} \\ \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{H}_2}} &= \frac{P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{GaCl}}/2 + 3P_{\text{GaCl}_3}/2 + P_{\text{HCl}}/2}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{HCl}}} \end{aligned} \right\} (2.118)$$

Первые пять выражений в системе (2.118) представляют собой уравнения законов действующих масс и Дальтона, а последние два получены из условий сохранения отношений чисел граммов атомов Ga/P и Cl/H соответственно. Решение подобных систем проводится приближенными методами. По результатам расчетов выбираются оптимальные режимы проведения процессов осаждения (рис. 2.26).

Диффузионная область

Существует множество подходов для описания процессов, скорости которых лимитируются массопереносом типа II, причем один из них был описан в случае осаждения металлов методом

пиролиза карбониллов. Все эти подходы рассматривают перенос реагентов или продуктов реакции через зону с концентрационным градиентом посредством какого-либо из транспортных механизмов — молекулярной, турбулентной или конвективной диффузии. По аналогии с процессами химического транспорта и пиролиза карбониллов скорость массопереноса при водородном восстановлении в потоке может быть рассчитана по уравнению

$$q_j = k_g (P_j^0 - P_j^0), \quad (2.119)$$

где P_j^0 — парциальное давление A_j -го вещества в объеме газовой фазы; P_j^0 — равновесное парциальное давление у поверхности осаждения; k_g — коэффициент массопереноса, зависящий от гидродинамических условий в системе.

На практике чаще всего имеют дело с системами, в которых преобладают конвекционные и турбулентные эффекты, причем в этом случае математические модели значительно усложняются. Наиболее часто используется представление о пограничном слое, как это схематически показано на рис. 2.27 для параллельного расположения подложки к направлению основного потока и на рис. 2.25 для перпендикулярного расположения.

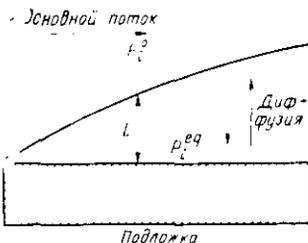
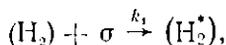


Рис. 2.27. Пограничный диффузионный слой при параллельном расположении подложки

Кинетическая область

Рассмотрим основные кинетические законы для адсорбции и химических поверхностных реакций в предположении бимолекулярных процессов, наиболее характерных для водородного восстановления галогенидов металлов.

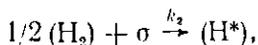
Кинетические выражения для адсорбции и десорбции газов на твердых поверхностях были нами получены по теории Лэнгмюра при анализе процессов, протекающих при пиролизе карбониллов металлов. В случае водородного восстановления дополнительно происходит адсорбция молекул водорода. В первом приближении, когда происходит адсорбция молекулы водорода (без диссоциации) в единственную позицию на поверхности σ :



скорость адсорбции будет пропорциональна парциальному давлению водорода и доле свободных поверхностных позиций β :

$$W_1 = k_1 \beta P_{H_2}. \quad (2.120)$$

Если же молекула H_2 адсорбируется диссоциативно в две позиции:



то скорость адсорбции будет равна:

$$W_2 = k_2 \beta P_{H_2}^{1/2}. \quad (2.121)$$

Согласно (2.120) и (2.121) для скорости десорбции

$$W_{-1} = k_{-1} \beta_{H_2}; \quad (2.122)$$

$$W_{-2} = k_{-2} \beta_{H_2}. \quad (2.123)$$

Если установилось адсорбционное равновесие, то, приравняв скорости адсорбции и десорбции с учетом $\beta = 1 - \beta_{H_2}$, нетрудно получить для степеней заполнения β_{H_2} и β_H выражения

$$\beta_{H_2} = \frac{k_1 P_{H_2} / k_{-1}}{1 + k_1 P_{H_2} / k_{-1}} = \frac{b_{H_2} P_{H_2}}{1 + b_{H_2} P_{H_2}}; \quad (2.124)$$

$$\beta_H = \frac{k_2 P_{H_2}^{1/2} / k_{-2}}{1 + k_2 P_{H_2}^{1/2} / k_{-2}} = \frac{b_H P_{H_2}^{1/2}}{1 + b_H P_{H_2}^{1/2}}, \quad (2.125)$$

где b_{H_2} и b_H — коэффициенты адсорбции Лэнгмюра.

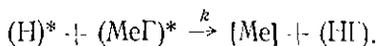
Таким образом, скорость адсорбции может быть функцией P или $P^{1/2}$ в зависимости от степени диссоциации при адсорбции. В случае водородного восстановления молекулы водорода и галогенида адсорбируются на поверхности одновременно, причем будем считать для простоты, что молекулы H_2 адсорбируются диссоциативно, а молекулы галогенида $Me\Gamma$ — без диссоциации. Тогда доля незанятой поверхности β составляет величину $1 - \beta_H - \beta_{Me\Gamma}$ и поэтому

$$\beta_H = \frac{b_H P_{H_2}^{1/2}}{1 + b_H P_{H_2}^{1/2} + b_{Me\Gamma} P_{Me\Gamma}}; \quad (2.126)$$

$$\beta_{Me\Gamma} = \frac{b_{Me\Gamma}}{1 + b_H P_{H_2}^{1/2} + b_{Me\Gamma} P_{Me\Gamma}}. \quad (2.127)$$

С помощью выведенных изотерм (2.126) и (2.127) можно получить выражение для скорости осаждения металла при различных лимитирующих стадиях.

Рассмотрим модель Лэнгмюра, в которой предполагается, что H_2 и $Me\Gamma$ вступают в реакцию на поверхности, изотермы адсорбции под действием реакции не изменяются, а лимитирующей стадией является поверхностная реакция



Скорость процесса будет равна:

$$W = \frac{k b_H b_{Me\Gamma} P_{H_2}^{1/2} P_{Me\Gamma}}{(1 + b_H P_{H_2}^{1/2} + b_{Me\Gamma} P_{Me\Gamma})^2}, \quad (2.128)$$

или, если подставить в (2.128) выражения (2.126) и (2.127), то

$$W = k\beta_{II}\beta_{MeF}, \quad (2.129)$$

Анализируя выражение (2.129), можно отметить, что по мере увеличения P_{MeF} или P_{H_2} от очень малых значений скорость осаждения металла пройдет через максимум. Если, например, P_{H_2} очень велико, так что $b_{II}P_{H_2} \gg 1 + b_{MeF}P_{MeF}$, то скорость роста будет снижаться по мере увеличения давления водорода, что обусловлено нехваткой позиций для адсорбции галогенида при высоких давлениях водорода.

В принципе для любого процесса осаждения металла методом водородного восстановления можно предложить несколько вполне правдоподобных моделей. Следовательно, необходимо вывести выражения для скоростей процесса для всех наиболее вероятных моделей и выбрать ту из них, для которой совпадение с экспериментальными значениями скоростей наилучшее. Кинетические методы непытаются путем сравнения теоретически предсказываемой зависимости скорости осаждения от формальных параметров с экспериментальной. Рассмотрим такое сравнение на примере процесса восстановления WF_6 водородом.

Кинетика процесса восстановления WF_6 водородом

Кинетические характеристики процесса восстановления водородом изучались при достаточно высоких скоростях движения газовой смеси, когда скорость осаждения вольфрама практически не зависит от скорости потока и определяется только температурой подложки и составом газовой смеси. Зависимость скорости осаждения вольфрама от содержания гексафторида вольфрама в газовой смеси при температурах 673, 773, 873 и 973 К приведена на рис. 2.28.

Как видно из рисунка, в области низких концентраций WF_6 наблюдается линейный рост скорости осаждения вольфрама с увеличением парциального давления WF_6 в газовой смеси. В этих условиях скорость процесса лимитируется диффузией реагирующих веществ к поверхности осаждения.

С повышением содержания WF_6 в газовой смеси порядок реакции относительно концентрации WF_6 постепенно убывает от 1 до 0, а скорость осаждения для данной температуры достигает максимального значения.

В области высоких концентраций WF_6 скорость процесса уменьшается вследствие снижения парциального давления водорода в газовой смеси.

Для количественного описания кинетических характеристик восстановления WF_6 водородом обычно используется теория абсолютных скоростей химических реакций. Согласно

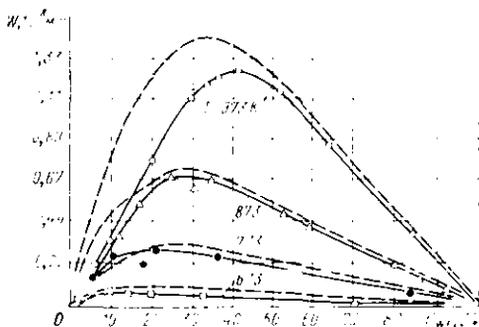


Рис. 2.28. Скорости осаждения вольфрама в зависимости от параметров процесса (пунктиром показаны результаты расчетов)

этой теории скорость гетерогенной бимолекулярной химической реакции взаимодействия между адсорбированными молекулами WF_6 и H_2 (1') может быть выражена уравнением

$$V = \frac{1}{2} N_a \frac{C_{H_2}^r C_{WF_6}^r C_s^2}{N_s} \frac{kT}{n} \frac{f_h}{F_{H_2}^r F_{WF_6}^r f_s} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.130)$$

где $C_{H_2}^r$ и $C_{WF_6}^r$ — концентрации H_2 и WF_6 в газовой смеси; N_s — число активных центров на 1 см² поверхности; C_s — число свободных активных центров на 1 см² поверхности; N_a — число смежных активных центров; $F_{H_2}^r$, $F_{WF_6}^r$, f_s и f_h — статистические суммы состояний газообразных молекул H_2 и WF_6 , активного центра и «активированного комплекса»; E_a — энергия активации процесса при 0 К; k и h — постоянные Больцмана и Планка.

Величина C_s определяется из уравнения

$$N_s = C_{WF_6}^s + C_{H_2}^s + C_s, \quad (2.131)$$

где $C_{WF_6}^s$ и $C_{H_2}^s$ — поверхностные концентрации молекул WF_6 и H_2 . В предположении, что адсорбционное равновесие в системе устанавливается быстрее, чем протекает химическая реакция, поверхностная концентрация реагирующих веществ может быть выражена уравнением Лэнгмюра

$$C_i^s = C_i^r C_s \frac{f_i}{1 + F_i^r} \exp\left(\frac{\epsilon_i}{RT}\right), \quad (2.132)$$

где C_i^s и C_i^r — концентрации веществ A_i на поверхности и в газовой фазе соответственно; f_i и F_i^r — статистические суммы состояний адсорбированных и газообразных молекул вещества; ϵ_i — теплота адсорбции, соответствующая состоянию A_i -го вещества, в котором оно вступает в химическое взаимодействие.

Преобразовывая уравнение (2.130) в соответствии с уравнениями (2.131) и (2.132) и принятыми допущениями, получаем выражение, в общем виде описывающее зависимость скорости осаждения вольфрама от давления в системе P_Σ , температуры (T) и мольного состава газовой смеси (N_{WF_6} и N_{H_2}):

$$V = \frac{k_f N_{H_2} N_{WF_6} \exp(-E_a/RT)}{T^3 \left[\frac{1}{P_\Sigma} + \frac{A_{H_2}^0 N_{H_2}}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\epsilon_{H_2}}{RT}\right) + \frac{A_{WF_6}^0 N_{WF_6}}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\epsilon_{WF_6}}{RT}\right) \right]^2}, \quad (2.133)$$

где k_f — константа, характеризующая природу химического взаимодействия; $A_{H_2}^0$ и $A_{WF_6}^0$ — константы, характеризующие способность соответственно H_2 и WF_6 адсорбироваться на реакционной поверхности; ϵ_{H_2} и ϵ_{WF_6} — теплоты адсорбции, соответствующие состояниям молекул H_2 и WF_6 , в которых они вступают в химическое взаимодействие. Учитывая экспериментальные данные и подставляя значения входящих в уравнение (2.133) констант, получаем обобщенное кинетическое уравнение для подсчета скорости процесса осаждения вольфрама

$$V = \frac{7,1 \cdot 10^{17} N_{H_2} N_{WF_6} \exp(-13\,200/RT)}{T^3 \left[1/P_\Sigma + 4000 N_{H_2}/\sqrt{T} + (2100 N_{WF_6}/\sqrt{T}) \exp(-2900/RT) \right]^2}. \quad (2.134)$$

Значение скоростей осаждения вольфрама, рассчитанные по уравнению (2.134) (пунктирная линия на рис. 2.27), удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными при условии, когда наиболее медленной стадией процесса является химическое взаимодействие (кинетическая область).

В диффузионной области, где лимитирующей стадией процесса является доставка реагирующих веществ к нагретой поверхности, экспериментально наблюдаемые скорости осаждения вольфрама ниже значений, рассчитанных по уравнению (2.134).

ГЛАВА 3

ВАКУУМНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

Процессы разделения и очистки веществ, основанные на использовании различия в величинах упругости паров элементов, подразделяют следующим образом.

Перегонка - процесс испарения вещества с последующей конденсацией образовавшихся паров и отделением конденсата (включает дистилляцию, сублимацию и ректификацию).

Дистилляция - процесс разделения компонентов жидкой смеси однократным испарением жидкости и последующей конденсацией.

Сублимация - процесс разделения компонентов твердого вещества однократной возгонкой (испарением из твердой фазы) и последующей конденсацией.

Периодическая разгонка - процесс дистилляции или ректификации с однократной загрузкой, при которой происходит разделение исходного вещества на соответствующие фракции (этим разгонка отличается от перегонки, которая в общем случае не обязательно связана с разделением компонентов и выражает лишь физическую сущность процесса).

Ректификация - разгонка жидких веществ, при которой для обеспечения более полного разделения компонентов часть конденсата возвращают в ректификационную колонну навстречу выходящему потоку пара, при этом в колонне происходит противоположное взаимодействие жидкости и пара, сопровождающееся процессами тепло- и массообмена.

Молекулярная дистилляция - вакуумная дистилляция при таких соотношениях величин давления и геометрических размеров аппарата, когда молекулы достигают поверхности конденсации без взаимных столкновений.

Фракционная разгонка - периодическая разгонка, при которой конденсат отбирают в виде отдельных фракций через определенные промежутки времени.

Непрерывная разгонка - процесс, при котором загрузка непрерывно поподняется, а конденсат постоянно или периодически отбирается.

Пленочная перегонка (дистилляция) — процесс перегонки (дистилляции), осуществляемый из тонкого слоя жидкости, текущей по стенкам испарителя.

Отгонка — процесс разгонки, при котором испаряются преимущественно легколетучие компоненты жидкости, находящиеся в ней в небольших количествах.

Применительно к разделению и очистке металлов все перечисленные разновидности метода получили название вакуумной металлургии, которая нашла широкое применение для: улучшения свойств сталей, меди, никеля и многих редких и радиоактивных металлов при выплавке слитков или спекании порошков; рафинирования щелочных, щелочноземельных и других металлов с высокой упругостью пара; извлечения металлов при переработке скрапа, например цинка из латуни, магния из его сплавов, висмута из меди и т. п.; получения покрытий различного назначения физическим напылением.

В настоящее время одной из важных областей применения вакуумной металлургии стало производство сталей и сплавов для ядерных реакторов, ракетных и авиационных двигателей. Вакуумная индукционная и дуговая плавка, электрошлаковый переплав и электронно-лучевая плавка позволяют получать чистые металлы и сплавы строго заданного состава с незначительным содержанием неметаллических примесей. Для вакуумной плавки применяют специальные индукционные печи, обеспечивающие быстрое расплавление металла и хорошее перемешивание, что важно для получения однородных слитков. Наибольшее развитие в последние годы получили вакуумные печи полунепрерывного действия для отливки слитков и «порционные» печи для точного литья. Вакуумные дуговые и электрошлаковые печи в настоящее время позволяют получать слитки стали массой до 40 т и тугоплавких металлов массой до 10 т, что дает возможность изготавливать крупные поковки и штамповки.

Большое значение при вакуумной плавке и испарении металлов имеет степень разрежения, которая обеспечивает их удовлетворительную защиту от окисления и загрязнения газами атмосферы.

Выбор необходимой степени разрежения определяется химической активностью металла или компонентов сплава, а также чувствительностью металла к загрязнению.

Практически установлено, что загрязнения металлов не происходит, если плавление стали осуществляют в вакууме не хуже $0,1 - 1$ Па, вольфрама и молибдена — в вакууме не хуже 10^{-2} Па, а таких металлов, как ниобий, тантал, цирконий и титан — в вакууме не хуже $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Иногда выбор степени разрежения определяется не свойствами металла, а особенностями плавильной камеры печи. Например, в электронно-лучевых печах все металлы выплавляются в высоком вакууме (не хуже $10^{-3} - 10^{-4}$ Па). Отжиг металлов в «безмасляном» вакууме с целью их обезгаживания иногда производится в вакуумных печах с разрежением $10^{-5} - 10^{-8}$ Па.

3.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ

Термин «испарение» относится к процессам перехода вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное. Испарение твердых тел обычно называется возгонкой (или сублимацией). Важной характеристикой является давление насыщенного пара, называемое также упругостью пара. Упругость пара постоянна при данной температуре и практически не зависит от величины давления остаточных газов в системе.

Как известно, зависимость упругости пара P от температуры T определяет кривую испарения, если она относится к равновесию жидкость—пар (AO на рис. 3.1), или кривую сублимации, если она характеризует равновесие тело—пар (BO на рис. 3.1). Кривая CO характеризует равновесие между твердым телом и жидкостью.

С термодинамической точки зрения состояние системы однозначно характеризуется следующими формальными параметрами: температурой T , давлением P и концентрациями компонентов n_i . Для описания поведения систем в процессе перегонки будем пользоваться следующими функциями: объемом V , энтропией S , внутренней энергией U , энтальпией $H = U + PV$, свободной энергией Гиббса $G = H - TS$ и химическим потенциалом i -го компонента μ_i .

Рассмотрим также основные термодинамические соотношения, устанавливающие связь между давлением и изменением указанных выше функций.

Для однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз (жидкой и газообразной), справедливы соотношения

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \frac{1}{T} \Delta H/\Delta V. \quad (3.1)$$

Изменение свободной энергии при испарении связано с изменением упругости пара соотношением

$$\Delta G = -RT \ln(P_1/P_2). \quad (3.2)$$

Изменение энтальпии при постоянном давлении, представляющее собой теплоту испарения ($\Delta H = H_{\text{пар}} - H_{\text{жид}}$), выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (3.3)$$

где ΔU — скрытая энергия испарения.

К числу основных соотношений в теории перегонки относятся уравнения Клапейрона—Клаузиуса и Клапейрона—Менделеева

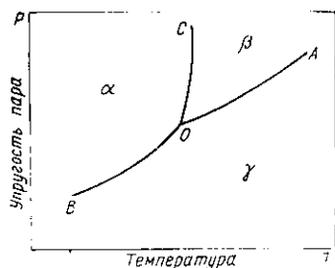


Рис. 3.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

$$dP/dT = \Delta U_{исп} / T\Delta V; \quad (3.4)$$

$$PV_2 = RT, \quad (3.5)$$

где ΔV — изменение объема моля вещества при переходе жидкость — пар; $\Delta U_{исп}$ — скрытая теплота испарения.

Свободная энергия Гиббса для сплава будет равна:

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (3.6)$$

При таком изменении состава сплава, что упругость пара изменится на dP , в соответствии с (3.2) можно записать:

$$d\mu_i = -RT d(\ln P_i). \quad (3.7)$$

Если μ_i^0 и P_i^0 — химический потенциал и упругость пара для чистого компонента, а μ_i и P_i — соответствующие величины для этого компонента в сплаве, то, интегрируя (3.7), нетрудно получить

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln (P_i/P_i^0). \quad (3.8)$$

При расчетах упругостей паров компонентов в сплавах используется уравнение Гиббса—Дюгема

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0, \quad P \text{ и } T = \text{const}. \quad (3.9)$$

Ограничиваясь двухкомпонентными системами и переходя от молей (n) к мольным долям (N), получаем

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0. \quad (3.10)$$

Подставляя (3.7) в (3.10), получаем

$$N_1 d(\ln P_1) + N_2 d(\ln P_2). \quad (3.11)$$

Почти все рассмотренные соотношения справедливы лишь для идеальных сплавов и паров. Реальные системы в большинстве случаев существенно отличаются от идеальных.

В теории перегонки веществ часто используется функция, предложенная Льюисом и названная летучестью, которая характеризует степень отклонения состояния данного газа от идеального. Формально летучесть представляет собой давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система, причем

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1, \quad (3.12)$$

где f/P — коэффициент летучести.

Для большинства металлов в условиях дистилляции величины упругости пара и летучести практически совпадают. С термодинамической точки зрения для протекания процесса кипения жидкости необходимо (но не достаточно), чтобы химические потенциалы сосуществующих фаз были равны. Практически же для кипения жидкости ее необходимо перегреть, чтобы создать некоторую из-

быточную упругость пара. Вследствие давления, возникающего в жидкости под действием ее веса, кипение возможно лишь при наличии в жидкости некоторого градиента температуры. Если кипение в жидкости имеет место при внешнем давлении P_1 , то в пузырьке, всплывающем с некоторой глубины h , пар имеет давление

$$P_2 = P_1 + h\gamma_{ж}/\gamma_{тг}, \quad (3.13)$$

где $\gamma_{ж}$ и $\gamma_{тг}$ — плотности данной жидкости и ртути. Значит, на глубине h жидкость должна иметь температуру $T_2 > T_1$. Характер зависимости упругости пара от температуры таков, что с понижением внешнего давления градиент температуры, необходимый для кипения, возрастает.

Важным преимуществом применения вакуума при дистилляции металлов является возрастание скорости испарения. При понижении давления среднее расстояние, проходимое молекулами пара до столкновения с молекулами остаточного газа, увеличивается (возрастает их длина свободного пробега):

$$\lambda = 1/\sqrt{2}nr^2n, \quad (3.14)$$

где r — сумма радиусов двух сталкивающихся частиц; n — число частиц в единице объема. Тогда число испарившихся атомов A , прошедших расстояние L без столкновения с молекулами газа, будет равно:

$$A = A_0 \exp(-L/\lambda), \quad (3.15)$$

где A_0 — общее число испарившихся атомов.

Уравнение (3.15) можно использовать для оценки скорости дистилляции в условиях, когда λ по порядку величины сравнимо с L .

3.3. УПРУГОСТИ ПАРОВ И СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Для расчета процесса дистилляции необходимо знать зависимость изменения упругости пара от температуры, так как упругость пара определяет скорости испарения и дистилляции. Испарение происходит в том случае, когда к веществу подводится определенное количество энергии. Величина этой энергии, представляющая собой разность энергий молекулярного взаимодействия в конденсированной и паровой фазах, называется скрытой теплотой испарения ($\Delta U_{исп}$).

Запишем уравнение Клапейрона—Клаузиуса для идеального пара с учетом того, что объем моля жидкости много меньше объема моля пара:

$$d(\ln P)/dT = \Delta U_{исп}/RT^2. \quad (3.16)$$

Пусть $\Delta U_{исп}$ не зависит от температуры, тогда из (3.16) имеем

$$\int d(\ln P) = (\Delta U_{исп}/R) \int dT/T^2 + \text{const.}$$

Проводя интегрирование, получаем

$$\ln P = A - B/T. \quad (3.17)$$

Учитывая зависимость $\Delta U_{исп}$ от температуры, можно получить более точное уравнение:

$$\ln P = A - B_1/T - C \ln T + DT, \quad (3.18)$$

где A , B , C , D — константы, определяемые из термодинамических функций. Коэффициенты в уравнениях (3.17), (3.18) определяются экспериментально или расчетным путем (см. гл. 2).

Зная упругость пара металла, можно при условии молекулярного режима ($\lambda \gg L$) рассчитать ожидаемые скорости испарения по уравнению Лэнгмюра:

$$W_{Me} = P_m^0 \sqrt{A_{Me}/2\pi RT_{исп}}, \quad (3.19)$$

где $T_{исп}$ — температура испарения; A_{Me} — атомная масса металла; W_{Me} — масса металла, испарившегося с единицы площади в единицу времени.

Выражение (3.19) справедливо для тех случаев, когда все атомы, соударяющиеся с поверхностью испарения, конденсируются на ней. Если это условие не соблюдается, то в формулу (3.19) вводится дополнительный коэффициент α :

$$W_{Me} = \alpha P_m^0 \sqrt{A_M/2\pi RT_{исп}}. \quad (3.20)$$

Коэффициент испарения α , называемый иногда также коэффициентом конденсации или коэффициентом Лэнгмюра, представляет собой отношение числа конденсирующихся на поверхности частиц к числу частиц, столкнувшихся с ней. Он зависит в основном от состояния и чистоты поверхности, а также от различия молекулярного состава пара и конденсированной фазы. Как видно из табл. 3.1,

Таблица 3.1. Коэффициент испарения α некоторых металлов

Металл	Температура измерения, К	α	Металл	Температура измерения, К	α
Hg	234	1	Se	453	1
Cd	—	0,996	Au	1473—1873	0,4
Cd	471—507	1	Cr	1173—1373	0,5
Cu	1048—1338	1	Ni	1173—1473	10^{-4}
Ag	1273—1773	0,92	Co	1173—1473	10^{-4}

значения α могут изменяться в широких пределах. Если расстояние от испарителя до конденсатора достаточно велико и равно L , то для скорости испарения в молекулярном режиме в цилиндрическом аппарате можно пользоваться уравнением

$$W'_{Me} = W_{Me}/(1 + 0,5\alpha L). \quad (3.21)$$

Обычным при дистилляции является вязкостное течение пара, когда $\lambda \ll L$, при этом часть испарившихся атомов возвращается на поверхность и действительная скорость испарения равна:

$$W' = W_{Me} - W_p, \quad (3.22)$$

где W — скорость реиспарения. Тогда можно записать

$$W = a(P_{исп}^0 - P_{\Sigma}), \quad (3.23)$$

где $a = \alpha \sqrt{A_{Me}/2\pi RT_{исп}}$ — постоянная для данного вещества величина при определенной температуре испарения, а $P_{\Sigma} = P_{исп} + P_{ост}$ — суммарное давление над поверхностью испарения, складывающееся из парциального давления пара ($P_{исп}$) и давления остаточных газов ($P_{ост}$). При условии, что $P_{ост} \ll P_{исп}^0$, отношение скорости испарения при вязкостном и молекулярном режимах истечения пара в соответствии с (3.20) и (3.23) будет равно:

$$W/W_{Me} = 1 - P_{исп}/P_{исп}^0, \quad (3.24)$$

причем отношение $P_{исп}/P_{исп}^0$ называется степенью насыщения пара и изменяется от 0 до 1 при переходе режима от молекулярного до равновесного испарения. В последнем случае $W=0$. Основная трудность расчетов скорости дистилляции металлов связана с неопределенностью величины $P_{исп}$.

При вязкостном режиме течения паров скорость испарения лимитируется обычно скоростью переноса пара от поверхности испарения к поверхности конденсации. Для ее оценки необходимо учитывать градиент давления пара, остаточное давление газа, геометрический фактор и т. д. В общем случае при стационарном процессе скорость дистилляции можно определить из уравнений, полученных приравнением скоростей испарения, диффузии пара и конденсации. Согласно Левису и Чапгу скорость диффузии пара можно выразить в дифференциальной форме:

$$W_g = - \frac{DM P_{\Sigma}}{RT_{исп}(P_{\Sigma} - P)} \frac{dP}{dx}, \quad (3.25)$$

где W_g — скорость диффузии пара металла; M — молекулярная масса газа; D — коэффициент диффузии пара; P_{Σ} — суммарное давление паров и газов; $T_{исп}$ — температура пара. Для изотермического процесса диффузии пара уравнение (3.25) можно проинтегрировать от $x=0$ и $P=P_{исп}$ до $x=L$ и $P=P_k$. При интегрировании полагаем, что поверхности испарения и конденсации равновесны и взаимно параллельны, тогда получаем*

$$W_g = \frac{MDP_{\Sigma}}{RTL} \ln \left(\frac{P_{\Sigma} - P_k}{P_{\Sigma} - P_{исп}} \right) = b \ln \left(\frac{P_{\Sigma} - P_k}{P_{\Sigma} - P_{исп}} \right). \quad (3.26)$$

* Уравнение (3.26) вытекает из выражения (2.19), полученного нами в гл. 2 для процесса химического транспорта металлов.

Для вычисления истинной скорости испарения было предложено использовать уравнения (3.24) и (3.26):

$$W = W_g = W_{Me} \left(1 - \frac{P_{исп}}{P_{исп}^0} \right) = b \ln \left(\frac{P_{\Sigma} - P_k}{P_{\Sigma} - P_{исп}} \right). \quad (3.27)$$

Эти уравнения позволяют исключить неизвестное $P_{исп}$ и рассчитать W по заданным $P_{исп}^0$, $T_{исп}$ и T_k .

Однако, как отметил Девей, такой расчет возможен лишь в случае, если принять $P_k = P$, что справедливо, когда скорость конденсации близка к нулю. Поэтому система уравнений (3.27) может быть использована для расчетов лишь при условии $P_k \ll P_{исп}$.

Подробный расчет скорости дистилляции предложил Девей. Запишем скорость испарения в соответствии с (3.23) в следующем виде:

$$W_{исп} = a (P_{исп}^0 - P_{исп}). \quad (3.28)$$

Аналогично для скорости конденсации

$$W_k = aP_k - a_k P_k^0. \quad (3.29)$$

Энергии испарившихся и реиспарившихся атомов у поверхности испарения практически одинаковы. Поэтому температуру тоже можно считать одинаковой для всего пара. Однако энергии атомов, конденсирующихся и реиспаряющихся с поверхности холодного конденсатора, при $T_k \ll T_{исп}$ не равны друг другу. Для первых энергия определяется температурой пара у поверхности конденсатора, которую можно считать равной $T_{исп}$. Упругость пара реиспаряющихся с поверхности конденсатора атомов определяется его температурой T_k . Тогда в уравнениях (3.28) и (3.29)

$$a = \alpha \sqrt{A_{Me}/2\pi RT_{исп}}; \quad a_k = \alpha' \sqrt{A_{Me}/2\pi RT_k}. \quad (3.30)$$

Основным условием стационарности процесса дистилляции является равенство

$$W_{исп} = W_g = W_k. \quad (3.31)$$

Подставляя в уравнение (3.31) выражения (3.26), (3.28) и (3.29), получаем

$$a (P_{исп}^0 - P_{исп}) = aP_k - a_k P_k^0 = b \ln [P_{ост}/(P_{ост} + P_k - P_{исп})]. \quad (3.32)$$

Исключая из системы (3.32) неизвестные $P_{исп}$ и P_k с помощью уравнений (3.28) и (3.29), будем иметь

$$W = b \ln \left(\frac{P_{ост}}{P_{ост} - P_{исп}^0 + 2W/a + a_k P_k^0/a} \right), \quad (3.33)$$

или иначе

$$P_k^0 = P_{ост} + a_k^0 P_k/a + 2W/a - P_{ост} \exp(-W/b). \quad (3.34)$$

Любое из уравнений (3.33) или (3.34) является фундаментальным уравнением, связывающим скорость дистилляции W с упругостью пара $P_{исп}^0$ при температуре испарения в равновесных условиях. В случае $W \gg b$ выражение (3.34) может быть упрощено (так как погрешность, связанная с учетом экспоненциального члена, меньше 1 %):

$$W = \frac{a}{2} (P_{исп}^0 - P_{ост} - a_k P_k/a). \quad (3.35)$$

Это выражение справедливо для широкой области температур, если $P_{ост}$ достаточно мало.

Методика расчета ожидаемых скоростей дистилляции металлов, рассмотренная нами, применима при следующих допущениях: 1) отсутствуют градиенты температуры и концентрации примесей в испарителе; 2) поверхность испарения является чистой, отсутствуют поверхностные пленки; 3) на пути паров, движущихся от испарителя к конденсатору, нет никаких механических преград, экранов и т. д.; 4) отсутствует конденсация паров в пространстве над поверхностью испарения; 5) отличием между адиабатическим и изотермическим переносами пара можно пренебречь; 6) течение пара от конденсатора к испарителю можно не учитывать; 7) устранена возможность попадания конденсата в испаритель; 8) паровая фаза состоит преимущественно из одного компонента; 9) коэффициент активности летучего вещества в сплаве в рабочей области концентраций существенно не изменяется; 10) остаточный газ является химически инертным по отношению к пару; 11) остаточное давление ниже парциальной упругости пара дистиллируемого металла.

3.4. УСЛОВИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИСПАРЕНИИ

Полнота разделения компонентов определяется значениями парциальных упругостей их паров над этим сплавом. Под степенью разделения компонентов (β) при испарении будет пониматься отношение парциальных упругостей паров над сплавом при температуре T : $\beta = (P_1/P_2)_T$, где $P_1 > P_2$. Если β близко к единице, то разделить такие компоненты дистилляцией не представляется возможным.

В зависимости от вида диаграммы давления пара над расплавом в функции от состава все системы могут быть разделены на три основных типа (рис. 3.2). Кривые на рис. 3.2 получены путем сложения парциальных давлений компонентов над сплавом. Кривая 1 относится к сплаву, компоненты которого не смешиваются в жидком состоянии (испарение каждой жидкости происходит независимо). Следовательно, согласно закону Дальтона

$$P = P_1^0 + P_2^0. \quad (3.36)$$

В этом случае давление (P) не зависит от концентрации компонентов сплава. Практически в областях малых концентраций реаль-

ные сплавы всегда образуют твердые растворы, поэтому и наблюдается изгиб кривой I при приближении к чистым компонентам (у абсолютно несмешивающихся жидкостей общее давление изменяется скачком, например в системах $Zn-Pb$, $Al-Bi$, $Cu-Pb$, $Al-Cd$ и др.). Следует помнить, что взаимно нерастворимые жидкости расслаиваются, поэтому упругость паров более тяжелой жидкости над сплавом может оказаться ниже равновесного давления (и даже оказаться равной нулю). Поэтому разделение таких металлов необходимо проводить при интенсивном перемешивании.

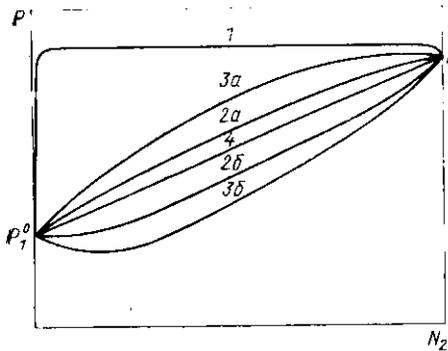


Рис. 3.2. Диаграммы зависимости давления пара от состава для различных двойных сплавов

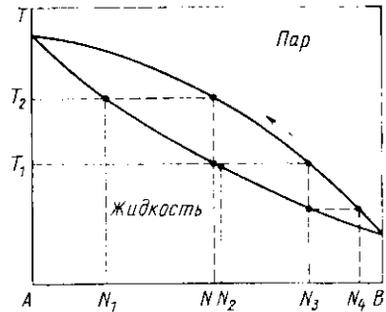


Рис. 3.3. Изобарическая диаграмма зависимости состава пара и жидкости от температуры для идеального сплава

Кривые $2a$ и $2б$ относятся соответственно к расплавам с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля. Идеальные расплавы характеризуются кривой 4 . В последнем случае парциальные упругости паров равны:

$$P_1 = P_1^0 N_1; \quad P_2 = P_2^0 N_2 \quad (3.37)$$

и степень разделения описывается соотношением

$$\beta = P_1/P_2 = N_1 P_1^0 / N_2 P_2^0. \quad (3.38)$$

Рассмотрим изменение состава жидкости и пара для идеального сплава при испарении. На рис. 3.3 представлена изобарическая диаграмма такой зависимости от температуры. Как видно из рис. 3.3, пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости повышает давление пара над ней. Это правило, известное как первый закон Коновалова, применимо и к неидеальным системам. Пусть исходный сплав имеет состав N . При нагреве до температуры T_1 образуется пар состава N_3 , обогащенный более летучим компонентом B . В ходе перегонки состав жидкости изменяется в направлении, указанном стрелкой, а температура повышается до T_2 , при этом пар будет иметь состав N_2 . По мере повышения температуры и приближения к чистому компоненту A различие в составе жидкости и пара уменьшается и степень разделения пони-

жается. Однако количество компонента B в неспарившейся жидкости становится меньше, чем в исходной. Отсюда следует, что вести перегонку целесообразно лишь до тех пор, пока состав пара изменяется в области N_2-N , так как далее содержание компонента B в паре становится меньше, чем в исходном сплаве. Если далее вновь проводить перегонку конденсата и остатка, то можно добиться дальнейшего разделения компонентов. Хотя принципиально степень разделения можно увеличить бесконечно путем увеличения количества перегонок, практически уже двух-трех перегонок достаточно для удаления основного количества примесей. Дальнейшее увеличение числа перегонок практически не приводит к повышению чистоты металла.

Если жидкий сплав не является идеальным и не имеет максимума или минимума на кривой суммарного давления пара (кривые 2а и 2б на рис. 3.2), то условия перегонки такого сплава принципиально не отличаются от рассмотренных выше. Для сплавов, не подчиняющихся закону Рауля, степень разделения компонентов можно выразить соотношением

$$\beta = P_1/P_2 = P_1^0 a_1 / (P_2^0 a_2) = P_1^0 N_1 \alpha_1 / (P_2^0 N_2 \alpha_2). \quad (3.39)$$

С повышением степени очистки веществ концентрация второго компонента стремится к нулю. Так как в этом случае $\lim_{N_2 \rightarrow 0} a_1 = 1$, то степень разделения в области малых концентраций примеси

$$\beta = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{N_1}{N_2} \frac{1}{\alpha_2} = \beta_{\text{идеал}} \frac{1}{\alpha_2} \quad (3.40)$$

определяется величиной активности этого компонента. Уравнение (3.39) показывает, что если два элемента, находящиеся в сплаве с третьим элементом, имеют близкую упругость пара, то из сплава вполне может быть удален тот из них, у которого при данной концентрации более высокая активность.

Особое место при перегонке занимают сплавы, у которых на кривой суммарного давления имеются максимумы или минимумы (кривые 3а и 3б на рис. 3.2). Это обычно имеет место у компонентов с малым различием в упругостях паров или при значительном отклонении системы от закона Рауля, в частности у сплавов, образующих прочные интерметаллиды (например, у сплавов Sb-Zn). Для таких сплавов максимуму на кривой 3а (рис. 3.2) соответствует минимум на кривой упругости пара (рис. 3.4).

Эта зависимость является следствием второго закона Конова. В точках минимума или максимума (рис. 3.4) кривые состава пара и расплава касаются, т. е. жидкость и пар имеют одинаковый состав. Смеси, соответствующие составу N_0 , называют азеотропными. Из рис. 3.4 видно, что сплав, содержащий азеотропную смесь C , описывается диаграммой, состоящей из двух частей с областями концентраций $A-C$ и $C-B$. Повторяя для данного случая ход рассуждений, использованный для анализа перегонки

идеального сплава, легко показать, что при дистилляции таких сплавов их можно разделить лишь на смесь C и один из чистых компонентов. Полное разделение таких сплавов при заданном давлении невозможно. При понижении давления азеотропы часто распадаются. Этому способствует повышение температуры. К числу особенностей перегонки сплавов по сравнению с низкипящими растворами можно отнести следующие: 1) вследствие высоких температур разгонки сплавы меньше отклоняются от идеальных

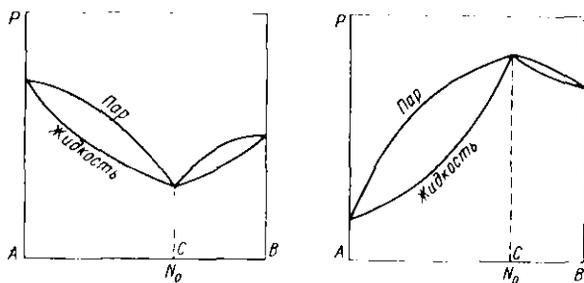


Рис. 3.4. Диаграммы состава пара и жидкости для бинарных сплавов, в которых имеются интерметаллиды с прочной связью

систем, чем растворы; 2) несмотря на различие электронного строения атомов различных металлов, характер связи между разнородными атомами в расплаве остается одинаковым, чего нельзя сказать о многих растворах разнородных жидкостей; 3) в практике дистилляции особый интерес представляют сплавы металлов, обладающих в чистом виде существенно различными упругостями пара, у которых азеотропы редко образуются не только при низких давлениях, но и в обычных условиях; 4) наличие прочных соединений в данной системе значительно уменьшает степень разделения компонентов.

3.5. УСЛОВИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ

Разделение металлов при вакуумной дистилляции может происходить и в процессе конденсации. Если температура конденсации T_k низка и, следовательно, отсутствует реиспарение с конденсатора, то очистка в процессе конденсации не происходит. Если же T_k высока, будет происходить дополнительная очистка металла вследствие реиспарения летучих примесей с поверхности конденсатора.

Если твердый конденсат, состав которого соответствует составу пара над испарителем, реиспаряется при $T_k < T_{исп}$, то пар над ним, образующийся вследствие такого реиспарения, обогащен легколетучим компонентом и степень разделения основного и летучего компонентов в твердой фазе определяется выражением

$$\beta = P_1^0 N_1 \alpha_1 / (P_2^0 N_2 \alpha_2).$$

Давление паров легколетучего компонента над твердым конденсатом определяется параметрами его диффузии в основном металле. Хотя такой процесс и может иметь место в реальных условиях дистилляции, в действительности реиспарение примесей происходит сразу же после их конденсации, так как время нахождения атомов примесей на подложке при высоких T_k невелико.

Пусть пары металла, содержащие примеси, летучесть которых ниже или выше летучести основного металла, конденсируются при высокой температуре, тогда скорость конденсации любой примеси можно представить в виде

$$d\sigma/dt = \alpha\omega - \omega_p, \quad (3.41)$$

где σ — поверхностная плотность скопеченнованных атомов; ω — число атомов, попадающих на единицу поверхности конденсации из паровой фазы; ω_p — число атомов, реиспарившихся с поверхности конденсации; α — коэффициент конденсации. Если при выбранной T_k скорость реиспарения примесей будет больше или равна скорости конденсации, т. е. если $\omega_p \geq \alpha\omega$, примесь не будет конденсироваться. При данной T_k будут конденсироваться лишь те элементы, скорости конденсации которых выше скорости их реиспарения.

Таким образом, соответствующим подбором температуры конденсации можно значительно повысить эффективность разделения металлов вакуумной перегонкой.

3.6. РЕКТИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотренный выше процесс вакуумной дистилляции металлов позволяет в ряде случаев достигнуть хорошей очистки основного металла от примесей. При повторном проведении операции дистилляции результаты могут быть улучшены, однако в таком виде этот процесс становится громоздким.

Разделение (или очистку) удастся осуществить более успешно, проводя перегонку в форме непрерывного противоточного процесса, в котором операции испарения и конденсации отдельных фракций многократно повторяются. Такая форма осуществления процесса носит название ректификации, а аппарат, в котором осуществляется процесс, называется ректификационной колонной. При ректификации, как и при дистилляции, для разделения компонентов используется их различная летучесть, причем, если компоненты не образуют азеотропных смесей, теоретически может быть достигнута любая степень разделения с выходом, приближающимся к 100 %*.

Дистилляцией можно успешно разделить два компонента жидкой смеси, если температуры их кипения различаются больше чем на 50°, тогда как ректификация позволяет отделить один от дру-

* Растворы, отвечающие максимуму или минимуму диаграммы состав—температура кипения, называются азеотропными.

того компоненты с весьма близкими температурами кипения (различающимся на $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При применении ректификационных колонн с очень большим числом тарелок, которое требуется при разделении изотопов, удается разделять смеси компонентов, температуры кипения которых различаются всего лишь на $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ректификация является одним из наиболее производительных процессов разделения, она сравнительно несложна в аппаратурном оформлении и допускает непрерывное протекание процесса при отсутствии потерь. Поэтому ректификация стала широко применяться в различных областях промышленности, в том числе при разделении изотопов и получении чистых металлов и полупроводниковых материалов.

Для того чтобы разделяемая смесь могла быть подвергнута ректификации, ее компоненты должны удовлетворять следующим требованиям: 1) быть стойкими в условиях проведения ректификации; 2) не иметь чрезмерно высоких температур кипения; 3) иметь относительно высокую летучесть; 4) не образовывать между собой азеотропных смесей; 5) иметь возможно большую разницу температур кипения и плавления компонентов.

Последнее требование весьма важно, так как для проведения ректификации необходимо часть паров, выходящих из колонны, конденсировать и подавать обратно для орошения в виде так называемой флегмы. Это трудно осуществить, если значения температур кипения и плавления близки, и невозможно, если вещество не плавится, а прямо переходит в пар, т. е. сублимирует. Некоторые легкоплавкие элементы, например ртуть, щелочные металлы, цинк, кадмий, йод, бром и др., можно подвергать ректификационному разделению и очистке непосредственно. Однако в большинстве случаев этот процесс может быть осуществлен лишь с использованием летучих соединений нелетучих элементов. Для этой цели могут быть применимы галогениды, карбонилы, гидриды или металлоорганические соединения.

При отделении основного вещества от сопутствующих примесей с помощью ректификации в некоторых случаях могут образоваться устойчивые химические соединения или азеотропные смеси очищаемого компонента с примесью. Однако это не препятствует очистке основного компонента, если содержание такой примеси в исходном продукте незначительно, а величины летучестей образующихся соединений или азеотропной смеси и очищаемого компонента сильно различаются. В настоящее время ректификация применяется в промышленности для очистки йода, тетрахлорида титана, тетрахлоридов германия и кремния, для разделения хлоридов циркония и гафния, а также для глубокой очистки соединений ряда других металлов.

3.7. ОСНОВЫ ТЕОРИИ РЕКТИФИКАЦИИ

В общем случае процесс ректификации проводится в колоннах, принципиальная схема которых представлена на рис. 3.5. Пар, образующийся при кипении в кубе колонны А, поднимается вверх в кон-

денсатор *C*. Конденсат стекает вниз по колонне в куб *A*. В ректификационной части колонны *B* осуществляется противоток жидкости и пара; между жидкостью и паром протекает процесс массообмена, т. е. происходит межфазное перераспределение компонентов. На концах колонны происходит обращение фаз: пар превращается в жидкость в конденсаторе, а жидкость — в пар в кубе колонны. Все это приводит к умножению элементарного акта разделения, наблюдаемого при обычном испарении жидкости. Следовательно, ректификация является многоступенчатым процессом разделения. В результате процесса ректификации низкокипящий компонент концентрируется в верхней части колонны и в виде дистиллята может отбираться в качестве продукта. В этом случае в конденсаторе жидкость, образующаяся из поступающего пара, делится на две части. Одна, меньшая, отбирается как продукт, а другая возвращается в колонну в противоток пару в виде орошения — флегмы. Отношение скорости орошения и скорости отбора продукта называется флегмовым числом. Часто скорость отбора продукта характеризуют также величиной степени отбора, которая представляет собой долю потока, отводимого в качестве продукта:

$$p = 1/(\Phi + 1), \quad (3.42)$$

где p — степень отбора; Φ — флегмовое число.

Если продукт из колонны не отбирается, то $p \rightarrow 0$, а $\Phi \rightarrow \infty$, при этом говорят, что колонна работает в безотборном режиме или при полной флегме (полном орошении).

В промышленных условиях ректификация обычно осуществляется как непрерывный процесс (см. рис. 3.5). Разделяемую смесь (питание) подают в среднюю часть колонны. Низкокипящие компоненты смеси концентрируются при этом в верхней части колонны, а высококипящие — в нижней. Местом ввода питания колонна делится на две секции. Секция, в которой концентрируется низкокипящий компонент, называется укрепляющей, вторая — исчерпывающей.

По характеру контакта между жидкостью и паром все ректификационные колонны можно разделить на три типа: тарельчатые — контакт между жидкостью и паром происходит на специальных, горизонтально установленных в различных сечениях колонны устройствах — «тарелках», обычно выполненных из стекла, кварца, керамики и т. д.; насадочные — контакт между жидкостью и паром осуществляется непрерывно по всей высоте колон-

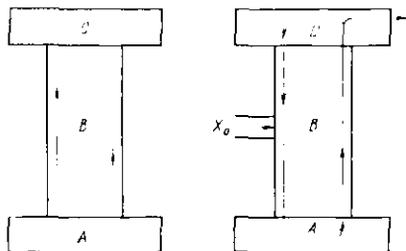


Рис. 3.5. Схемы ректификационных колонн периодического и непрерывного действия:

A — куб (квintальник); *B* — ректификационная часть; *C* — конденсатор

ны — на «пасадке»; пленочные — в колоннах этого типа жидкость стекает сверху вниз по внутренним стенкам в виде пленки постоянной толщины. Контакт между жидкостью и паром происходит на поверхности этой пленки непрерывно по всей высоте колонны.

В дальнейшем для простоты будем рассматривать процесс, протекающий в ректифицируемой части одной секции непрерывно

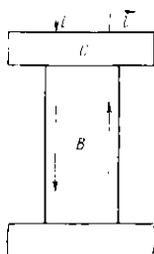
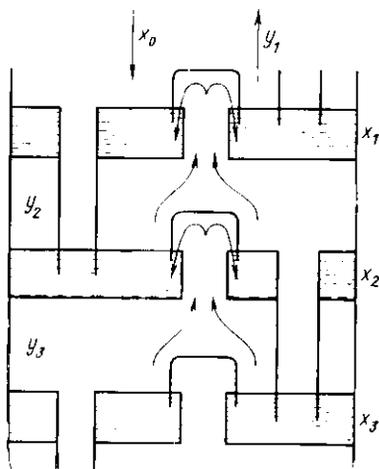


Рис. 3.6. Схема ректификационной колонны с открытым циклом

Рис. 3.7. Схема ректифицирующей части тарельчатой колонны:

x_0 — мольная доля примеси в исходной смеси, поступающей в колонну; x_1, x_2, x_3 — мольные доли примеси в жидкости на первой, второй и третьей тарелках соответственно; y_1, y_2, y_3 — мольные доли примеси в паре над первой, второй и третьей тарелками соответственно



действующей колонны, исходя из схемы на рис. 3.6. При описании работы такой колонны обычно принимают следующие допущения:

1) разделяемая бинарная смесь основное вещество — примесь имеет постоянный состав и со скоростью W непрерывно поступает в верхний конец ректифицирующей части;

2) в нижнем конце колонны происходит обращение фаз. Образующийся пар в протиток со стекающей жидкостью поднимается со скоростью V вверх по колонне и отводится от нее;

3) в случае отборного режима часть потока жидкости при обращении фаз вниз ректифицирующей части с определенной и постоянной скоростью V_p отводится в качестве продукта.

В колоннах тарельчатого типа ректифицирующая часть содержит ряд чередующихся специальных устройств (тарелок) для осуществления контакта между стекающей сверху жидкостью и идущим снизу паром (рис. 3.7).

На каждой тарелке происходит перераспределение компонентов смеси между жидкостью и паром. Чем лучше условия контакта, тем ближе будут составы жидкости и пара на тарелке к равновесным составам. В предельном случае это соотношение становится равновесным. Тарелка, соответствующая такому разделению, называется теоретической тарелкой.

Составим уравнение материального баланса по редкому компоненту для отдельной тарелки колонны. Если в колонне достигнуто стационарное состояние, то уравнение материального баланса будет иметь следующий вид:

$$Wx_0 = Vy_1 + V_p x_p, \quad (3.43)$$

где W — скорость потока жидкости; V — скорость потока пара; V_p — скорость отбора продукта; x_0 — мольная доля примеси в исходной смеси; y_1 — мольная доля примеси в паре, покидающем первую тарелку; x_p — мольная доля примеси в отбираемом продукте.

Для i -й тарелки будем иметь

$$Wx_{i-1} = Vy_i + V_p x_p. \quad (3.44)$$

В безотборном режиме ($V_p = 0$ и $W = V$) из уравнения (3.44) получим

$$x_{i-1} = y_i, \quad (3.45)$$

т. е. в стационарном состоянии и безотборном режиме работы колонны концентрация редкого компонента в жидкости, стекающей с $(i-1)$ -й тарелки, равна его концентрации в паре, поступающем с выходящей i -й тарелки. По принятой нами схеме примесь концентрируется в паровой фазе, поэтому

$$\beta = y_i/x_i. \quad (3.46)$$

Подстановка (3.45) в (3.46) дает

$$\beta = x_{i-1}/x_i. \quad (3.47)$$

Число уравнений типа (3.47) равно n — числу теоретических тарелок. Перемножая соответственно левые и правые части этих уравнений, получаем

$$F_0 = x_n/x_0 = \beta^n. \quad (3.48)$$

Соотношение (3.48) представляет собой видоизмененную применительно к глубокой очистке веществ форму широко известного уравнения Фенске. F_0 называется фактором разделения в безотборном режиме и определяет разделительную способность колонны. Чем больше величина F_0 отличается от β , тем больше эффект разделения, достигаемый в ректификационной колонне, по сравнению с обычным испарением. В это уравнение входит число теоретических тарелок n , однако разделение, достигаемое на реальной тарелке, всегда меньше теоретического (50–70%). Эта доля разделения (отношение величин разделения, достигаемых на реальной и теоретической тарелках) носит название коэффициента полезного действия тарелки (КПД), причем величина последнего для различных по конструкции тарелок существенно различается. Поэтому для оценки разделительной способности тарельчатой колонны необходимо знать величины коэффициента разделения, числа реальных

тарелок и КПД этих тарелок при выбранных условиях проведения процесса.

Для колонны, работающей в отборном режиме, выполняется следующее уравнение баланса потоков:

$$W = V + V_p. \quad (3.49)$$

Занишем уравнение баланса по редкому компоненту с использованием величины степени отбора

$$x_{i-1} = (1 - \xi) y_i + \xi x_p. \quad (3.50)$$

Уравнение (3.50) обычно называют уравнением рабочей линии колонны. Пусть и при отборном режиме для любой тарелки справедливо уравнение (3.47), тогда

$$y_i = \beta x_i - x_i + \epsilon x_i. \quad (3.51)$$

Подставляя (3.51) в (3.50), получаем

$$x_{i-1} = x_i + \epsilon f_p (x_i + d_p), \quad (3.52)$$

где

$$f_p = 1 - \xi - \theta; \quad d_p = 0 x_p / f_p; \quad \theta = \xi / \epsilon.$$

Введем вспомогательную функцию

$$\varphi_{i-1} = x_i + d_p, \quad (3.53)$$

где

$$x_i = \varphi_i - d_p; \quad x_{i-1} = \varphi_i - d_p.$$

Из уравнения (3.52) с учетом (3.53) получим

$$\varphi_{i-1} = \varphi_i (1 + \epsilon f_p). \quad (3.54)$$

Составляя n уравнений вида (3.54) и перемножая их, с учетом (3.53) получаем

$$(x_n + d_p)/(x_0 + d_p) = [\alpha (1 - \xi)]^{-n}. \quad (3.55)$$

Преобразуем выражение (3.55), учитывая, что $x_p = x_n$:

$$F = x_p/x_0 = (1 - \beta\theta) / \{ (1 - \xi) [\beta (1 - \xi)]^n - \theta \}, \quad (3.56)$$

здесь F — фактор разделения в отборном режиме.

Так как из соотношения (3.48) следует, что $n = -\ln F_0 / \ln \beta$, то

$$F = (1 - \beta\theta) / \{ (1 - \xi) F_0^{-\ln \beta (1 - \xi) / \ln \xi} - \theta \}. \quad (3.57)$$

Уравнение (3.57) характеризует влияние скорости отбора продукта на разделительную способность колонны. Чем больше величина ξ , тем меньше будет величина фактора разделения F при постоянстве остальных параметров процесса. Для расчета F необходимо знать F_0 и β , которые обычно определяются экспериментально. Результаты расчетов, проведенных по выведенным уравнениям, хорошо согласуются с экспериментальными данными*.

* Более подробно вопросы теории ректификации для различных типов колонн и для нестационарного режима изложены в учебном пособии: Г. Г. Девятых и Ю. Е. Еллиева «Теория методов глубокой очистки веществ». М.: Химия, 1975.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

По характеру отвода тепла, выделяющегося в процессе кристаллизации, все кристаллизационные процессы основанные на различной растворимости примесей в твердом и жидком состояниях, делят на нормальные и направленные (рис. 4.1). Процессы нормальной кристаллизации характеризуются всесторонним, а направленной кристаллизации — направленным теплоотводом. В последнем случае появляется одна четко выраженная граница раздела твердой и жидкой фаз, называемая фронтом кристаллизации.

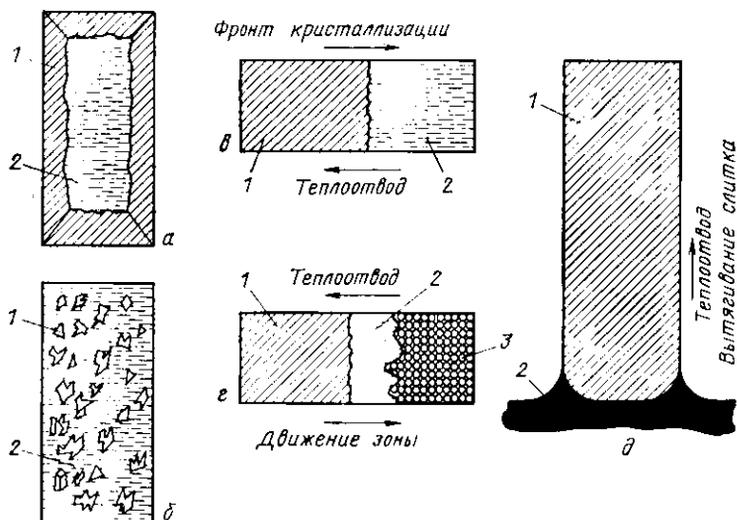


Рис. 4.1. Классификация кристаллизационных процессов разделения:
 а и б — нормальная кристаллизация; а и в — собственно направленная кристаллизация;
 2 — зонаная примесь, 1 — кристаллы, 2 — расплав; 3 — исходное вещество;

Основным критерием при анализе методов кристаллизационной очистки является отношение изменения объемов расплава и выделяющегося из него кристалла $dV_{жл}/dV_{распл}$. В ходе процесса это отношение может оставаться постоянным или изменяться, что влияет на характер распределения примеси в выделившейся твердой фазе.

Объем кристаллизующего расплава регулируют путем подпитки, т. е. введением новых порций очищаемого материала в жидком или твердом виде. В последнем случае в системе появляется вторая фазовая граница — фронт плавления. Изменять объем

кристаллизующего расплава можно изменением объемной скорости кристаллизации. Объемной скоростью кристаллизации называется объем закристаллизовавшейся в единицу времени части расплава:

$$F = V_{\text{распл}} g / \tau, \quad (4.1)$$

где $V_{\text{распл}}$ — объем расплава; τ — время; g — доля закристаллизовавшегося объема расплава.

Объемная скорость связана с линейной скоростью кристаллизации простым соотношением

$$F = VS, \quad (4.2)$$

где S — поперечное сечение кристаллизующегося слитка или монокристалла; V — линейная скорость кристаллизации. Тогда для линейной скорости кристаллизация с учетом (4.1) можно записать

$$V = V_{\text{распл}} g / (\tau S). \quad (4.3)$$

Наличие или отсутствие подпитки расплава и характер изменения его объема в ходе процесса позволяют подразделить существующие варианты направленной кристаллизации на три группы — собственно направленная кристаллизация, характеризующаяся отсутствием подпитки кристаллизующего расплава; зонная плавка, отличающаяся наличием подпитки расплава твердым или жидким материалом и относительной стабильностью его объема в ходе процесса; зонная переплавка (очистка жидкости, помещенной в продолговатую лодочку, вдоль которой движется холодильник, создающий твердую зону), характеризующаяся не только отсутствием подпитки, но и прогрессивным уменьшением расплава в ходе процесса.

4.2. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ЕГО СВЯЗЬ С ДИАГРАММОЙ СОСТОЯНИЯ

Параметр, определяющий эффективность очистки при кристаллизации из расплава и получивший название коэффициента распределения, представляет собой отношение концентрации примеси в твердой и жидкой фазах:

$$K_0 = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{Ж}}. \quad (4.4)$$

С физико-химической точки зрения коэффициент распределения можно определить с помощью химического потенциала. Химический потенциал примеси, находящийся в растворенном состоянии в одной фазе, равен:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \lg a_1. \quad (4.5)$$

Соответственно для второй фазы можно записать

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \lg a_2, \quad (4.6)$$

где a_1, a_2 — активность примеси в разных фазах; μ_1^0, μ_2^0 — химические потенциалы в тех же фазах при активности, равной единице.

Так как химические потенциалы примеси в фазах, находящихся в равновесии, равны ($\mu_1 = \mu_2$), то отношение активностей представляет собой постоянную величину:

$$a_1/a_2 = \text{const.} \quad (4.7)$$

Для разбавленных растворов активности можно заменить концентрациями:

$$a_1/a_2 = C_1/C_2 = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{ж}} = K_0. \quad (4.8)$$

Обычно коэффициент распределения не равен единице и зависит от характера взаимодействия чистого вещества и примеси, выражаемого соответствующей диаграммой состояния (рис. 4.2).

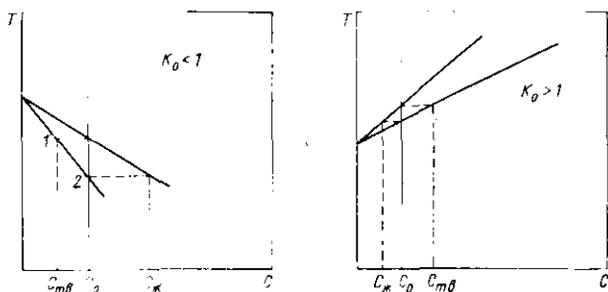


Рис. 4.2. Участки диаграмм состояния при $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$

При малых концентрациях примеси в области диаграммы состояния, прилегающей к ординате чистого вещества, можно допустить, что линии ликвидуса и солидуса будут прямыми. Тогда коэффициент распределения не зависит от концентрации примеси в чистом веществе.

Из рис. 4.2 следует, что при исходной концентрации примеси и коэффициенте распределения $K_0 < 1$ первый выпадающий кристалл будет иметь концентрацию примеси $C_{\text{ТВ}} = C_0 K_0$. Далее, по мере увеличения количества твердой фазы концентрация примеси в ней возрастает, изменяясь по линии солидуса от точки 1 до точки 2. Одновременно примесь накапливается в расплаве, где ее концентрация в расплаве изменяется по линии ликвидуса от точки 1 до точки 2 и в последней капле жидкости она будет равна: $C_{\text{ж}} = C_0/K_0$. Значительно более сложное распределение примесей наблюдается в процессе зонной плавки, когда наряду с уходом примеси из жидкой зоны в последнюю поступает новое количество примеси в результате подпитки зоны исходным материалом с концентрацией C_0 при первом проходе или C_{n-1} при n -м проходе.

4.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ДЛИНЕ СЛИТКА ПОСТОЯННОГО СЕЧЕНИЯ ПОСЛЕ ОДНОГО ПРОХОДА РАСПЛАВЛЕННОЙ ЗОНЫ

Для вывода уравнения распределения примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны необходимо принять так называемые «пфашовские» допущения: 1) скорость диффузии примеси в твердой фазе ничтожно мала; 2) скорость диффузионных процессов в жидкой фазе достаточно велика, т. е. концентрация примеси в жидкой зоне постоянна по ее объему; 3) коэффи-

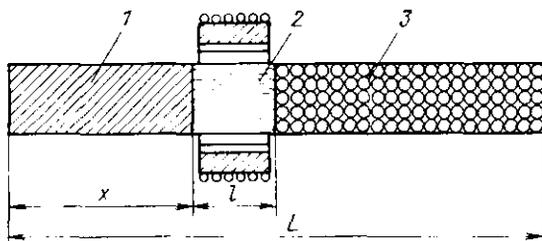


Рис. 4.3. Схема перемещения расплавленной зоны длиной l по слитку постоянного сечения длиной L :

1 — твердая фаза; 2 — расплавленная зона; 3 — переплавленная исходная загрузка

циент распределения постоянен и не зависит от концентрации примеси в чистом веществе; 4) начальная концентрация примеси по длине слитка постоянна; 5) объемное изменение очищаемого вещества при кристаллизации отсутствует; 6) длина зоны и ее поперечное сечение в ходе процесса постоянны.

С учетом сделанных допущений основное уравнение зонной плавки было выведено независимо друг от друга Лордом и Рейсом. Это уравнение связывает изменение концентрации примеси при перемещении жидкой зоны с разностью потоков примеси, поступающей в зону и уходящей из нее.

Пусть $C_n(x)$ — концентрация примеси в единице объема перекристаллизационной части слитка на расстоянии x от начала образца (рис. 4.3). Если $K_0 < 1$, длина зоны l , а ее сечение $S=1$, то количество примеси в зоне $N_{ж}$ будет равно:

$$N_{ж} = lC_n(x)/K_0. \quad (4.9)$$

При перемещении зоны на отрезок dx происходит затвердевание расплава с содержанием примеси $C_n(x)dx$. С другого конца поступает примесь в количестве

$$N_0 = C_{n-1}(x+l)dx. \quad (4.10)$$

Отсюда баланс примеси в зоне можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{l}{K_0} dC_n(x) = [C_{n-1}(x+l) - C_n(x)] dx. \quad (4.11)$$

Когда фронт плавления зоны достигает края образца L , т. е. $x = L - l$, длина зоны перестает быть постоянной и ее можно записать в виде $l = L - x$. В этом случае поступление примеси в зону прекращается и уравнение (4.11) можно переписать в виде

$$\frac{L-x}{K_0} dC_n(x) = \left[\frac{1}{K_0} C_n(x) - C_n(x) \right] dx.$$

Откуда, умножая обе части на K_0 , получаем

$$dC_n(x) = [(1 - K_0)/(L - x)] C_n(x) dx. \quad (4.12)$$

Дифференциальное уравнение (4.11) для случая одного прохода, т. е. когда $n = 1$, а $C_{n-1} = C_0 = \text{const}$, имеет следующий вид:

$$\frac{l}{K_0} dC_1(x) = [C_0 - C_1(x)] dx.$$

Его решением является выражение

$$1 - C_1/C_0 = \frac{\text{const}}{C_0} \exp(-K_0 x/l). \quad (4.13)$$

Для определения константы интегрирования в (4.13) можно воспользоваться граничным условием [при $x = 0$, $C(x) = C_0/K_0$]

$$C(x)/C_0 = 1 - (1 - K_0) \exp(-K_0 x/l) \quad (4.14)$$

при $0 \leq x \leq L - l$.

Таким образом, решение уравнения (4.11) при $n = 1$ приводит к известному уравнению зонной плавки для одного прохода расплавленной зоны

$$C(x)/C_0 = 1 - (1 - K_0) \exp(-K_0 x/l) \quad (4.15)$$

для участка $0 \leq x \leq L - l$.

Рассмотрим решение уравнения (4.12). Разделяя переменные и проводя интегрирование, получаем

$$C_n(x) = \text{const} (L - x)^{K_0 - 1},$$

причем константу интегрирования можно определить из граничного условия $x = L - l$, $C_n(x) = C_n(L - l)$.

Тогда окончательно получаем

$$C_n(x) = C_n(L - l) [(L - x)/l]^{K_0 - 1}. \quad (4.16)$$

Выражение (4.16) представляет собой уравнение направленной кристаллизации, справедливое для участка

$$L - l \leq x \leq L.$$

Его обычно записывают в виде

$$C(x) K_0 / C_0 = (1 - g)^{K_0 - 1}, \quad (4.17)$$

где g — доля закристаллизовавшегося расплава.

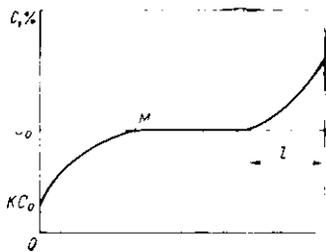


Рис. 4.4. Распределение примеси с исходной концентрацией C_0 по слитку постоянного сечения длиной L после одного прохода расплавленной зоны длиной l при $K_0 < 1$

Кривая распределения примеси при $K_0 < 1$ по длине образца, подвергнутого одному проходу зоны, будет иметь вид, представленный на рис. 4.4. Участок этой кривой в интервале концентраций $(0, C_0)$ получен расчетом по уравнению (4.15). В точке M процесс очистки прекращается, так как в этом случае концентрация примеси в зоне равна C_0/K_0 .

Из анализа экспериментальных данных можно сделать выводы, что при коэффициенте распределения, стремящемся к единице, концентрация примеси стремится к исходной и при данной длине образца имеется определенное значение коэффициента рас-

пределения, ниже которого примесь всегда распределяется неравномерно.

Сравнение кривых распределения примесей с одинаковым значением K_0 после одного прохода и направленной кристаллизации показывает, что во втором случае процесс протекает более эффективно с точки зрения как уменьшения средней концентрации примеси на участке слитка данной длины, так и большего выхода

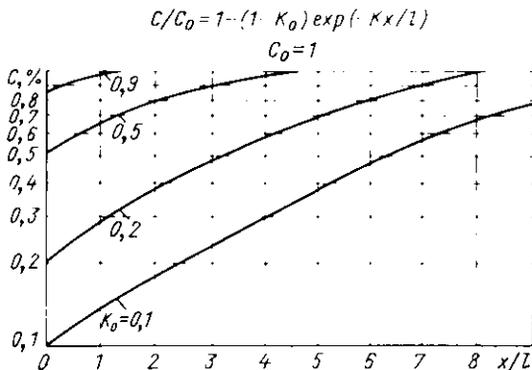


Рис. 4.5. Распределение примеси по длине слитка постоянного сечения при различных значениях K_0

очищенного продукта с данной концентрацией примеси. На практике одну направленную кристаллизацию по эффективности очистки приравнивают к трем-четырем прохождениям расплавленной зоны. Влияние величины коэффициента распределения на распределение примеси по длине слитка показано на рис. 4.5.

4.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ДЛИНЕ СЛИТКА ПОСТОЯННОГО СЕЧЕНИЯ ПОСЛЕ НЕКОЛЬКИХ ПРОХОДОВ РАСПЛАВЛЕННОЙ ЗОНЫ

Характер изменения кривых распределения примесей по длине образца постоянного сечения после многих проходов зоны представлен на рис. 4.6. Повторные проходы делают начальный участок кривой глубже, повышают конечный участок и делают горизонтальный участок значительно меньше.

В конечном итоге все три области охватываются одной сравнительно плавной кривой. Общее уравнение, с помощью которого можно определить распределение концентрации примесей по длине слитка конечного размера при любом количестве проходов, еще не выведено. Однако были предложены уравнения, позволяющие построить теоретические кривые распределения для различных значений K_0 в зависимости от количества проходов. Такие уравнения получены для образцов бесконечной или полубесконечной длины, т. е. без учета обратного воздействия примеси в конце образца на ход процесса. Наиболее подходящими для практических целей являются графические расчетные методы построения кривых распределения; чаще всего пользуются методом, предложенным Хаммингом для образцов полубесконечной и конечной длины с постоянным сечением и произвольным начальным распределением примесей по длине образца.

Для построения кривых распределения данным методом слиток делят по всей длине на несколько равных частей, каждую из которых принимают за длину расплавленной зоны. Полагают, что зона перемещается скачкообразно на величину каждой части. При каждом скачке в закристаллизовавшейся части остается некоторое количество примесей, которое определяют как произведение коэффициентов распределения K_0 и величин концентраций примесей в зоне. После каждого скачка величину концентрации примесей в зоне определяют прибавлением к концентрации примесей, переносимой зоной, новой концентрации, которая содержится в очередной расплавляемой части слитка. При затвердевании последнего участка считают, что примеси распределены в нем равномерно и кристаллизация происходит практически мгновенно. Указанный метод дает приемлемую точность для нескольких проходов расплавленной зоны, однако он не учитывает влияния конечного участка слитка, в котором накапливаются примеси.

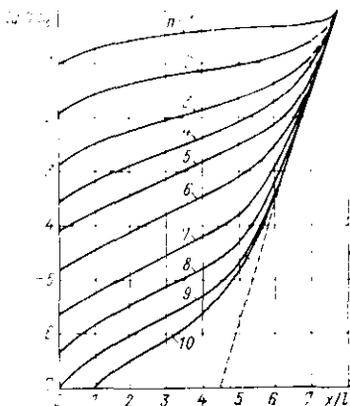


Рис. 4.6. Распределение примесей по длине слитка постоянного сечения после 10 проходов расплавленной зоны для $K_0 = 0,1$ и $L/l = 10$

Пример расчета. Требуется построить кривую распределения примеси по длине слитка после одного прохода зоны.

Пусть коэффициент распределения $K_0=0,1$, а длина зоны $l=0,1L$, тогда количество частей по длине слитка будет равно 10. В начальный момент концентрация примеси в слитке равномерна по всей длине и равна $C_0=1$. При перемещении зоны скачком на одну длину зоны в закристаллизовавшемся участке, равном одной длине зоны, концентрация $C_{тв}=K_0C_0=0,1$. Оттесняемая фронтом кристаллизации примесь накапливается в расплаве. Поэтому для концентрации примеси в зоне перед вторым скачком получим

$$C'_{ж} = C_0 + C_{жк} = C_0 + C_0(1 - K_0) = C_0[1 + (1 - K_0)] = 1,9.$$

После второго скачка зоны концентрация примеси в твердой фазе будет равна:

$$C_{тв} = K_0C'_{ж} = 0,1 \cdot 1,9 = 0,19.$$

В расплаве зоны будет оттесняться примесь, концентрация которой достигает величины

$$C_{жк} = C'_{ж}(1 - K_0) = 1,71.$$

Суммарная концентрация примеси в зоне перед третьим скачкообразным перемещением будет равна:

$$C''_{ж} = C_0 + C'_{ж} = 2,71 \text{ и т. д.}$$

После построения кривых распределения примеси для нескольких проходов расплавленной зоны расчет повторяют, принимая за исходную концентрацию примеси ее концентрацию в предыдущем проходе. Результаты расчета по методу Хамминга наиболее точно соответствуют экспериментальным данным тогда, когда коэффициент распределения лежит в пределах $K_0=0,1 \div 0,9$.

4.5. КОНЕЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ДЛИНЕ СЛИТКА ПОСТОЯННОГО СЕЧЕНИЯ

При многих проходах расплавленной зоны распределение примеси приближается к равновесному (конечному) распределению, которое соответствует максимально достижимому разделению.

Иффан вывел уравнение, выражающее кривую конечного распределения примеси для слитка бесконечной или полубесконечной длины

$$C_x = A \exp(Bx); \quad A = C_0 BL / [\exp(BL) - 1], \quad (4.18)$$

где C_x — концентрация примеси в точке x при конечном распределении; C_0 — средняя концентрация примеси; $K_0 = BL / [\exp(BL) - 1]$. Так как B зависит от коэффициента распределения K_0 , то последний оказывает существенное влияние на положение кривой распределения примеси по длине образца при конечном распределении. Так, из рис. 4.7 видно, что при $K_0=0,5$ концентрация примеси в точке $x=0$ (начало слитка) на графике конечного распределения равна $C \approx 10^{-10} C_0$, а при $K_0=0,2$ $C \approx 10^{-20} C_0$ (C_0 — исходная концентрация). Рис. 4.7 показывает, что даже при неблаго-

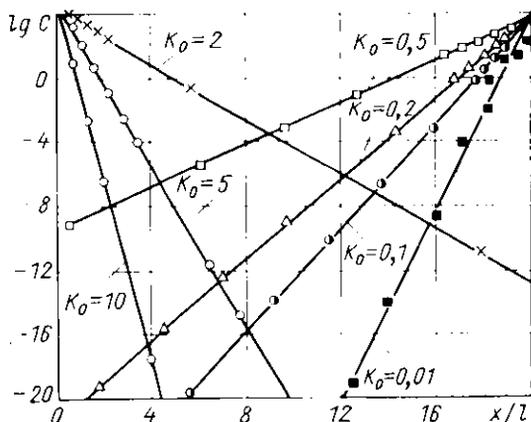


Рис. 4.7. Кривые конечного распределения примесей по длине слитка постоянного сечения при различных значениях K_0 для $L/l = 0,05$

приятных коэффициентах распределения ($K_0 > 0,2$ или $K_0 < 2,0$) зонная очистка позволяет значительно уменьшить концентрацию примесей в материале. Пфани по уравнению (4.18) построил графики конечного распределения, которые показали хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных.

Однако в уравнении (4.18) конечное распределение не связано с числом проходов n , что затрудняет проведение расчетов.

По аналогии с процессом ректификации Пфани ввел понятие о теоретических ступенях в конечном распределении. Как в процессе ректификации, где максимальное разделение достигается при некотором соотношении между числом тарелок и высотой колонны, так и в зонной плавке количество теоретических ступеней χ связано с длиной слитка эмпирическим уравнением

$$\chi = \alpha L/l, \quad (4.19)$$

где α — некоторая постоянная, зависящая от K_0 и L/l .

Для определения величины α Пфани предлагает использовать данные, приведенные в табл. 4.1.

Позднее Браун и Маршалл после сложных расчетов получили сравнительно простое выражение для определения числа проходов, при котором распределение достигает конечного значения:

$$n = 2L/l + \delta, \quad (4.20)$$

где δ изменяется от 1 до 2.

Таблица 4.1. Зависимость коэффициента α в уравнении (4.19) от коэффициента распределения K_0 и отношения длины слитка к длине зоны L/l

K_0	L/l			
	2	10	30	100
0,01	1,1	1,3	1,4	—
0,1	1,1	1,4	1,5	—
0,5	1,1	1,4	1,7	—
0,9	1,0	1,2	1,36	1,9
0,99	1,0	1,1	1,2	1,6

Как показала практика, способ расчета величины n , предложенный Пфанном, более точен. Интересно сравнить данные для определения числа проходов, получаемых этими методами для слитка с $L/l=5$ и $K_0=0,1$.

Способ Пфанна. По табл. 4.1 для $L/l=5$ и $K_0=0,1$ находим $\chi=1,3$. Подставляя это значение в уравнение (4.16), получаем: $\chi=1,3 \cdot 5=6,5$. Затем по графику зависимости $n=n(\chi)$ (рис. 4.8), приведенному в работе Пфанна, находим $n \approx 9$.

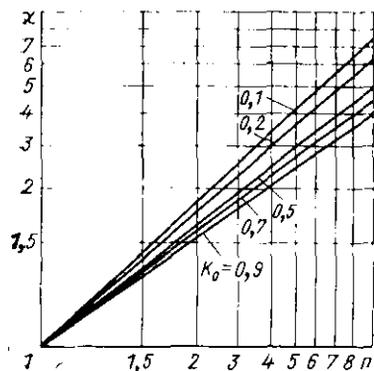


Рис. 4.8. Зависимость числа теоретических ступеней χ от числа проходов n расплавленной зоны

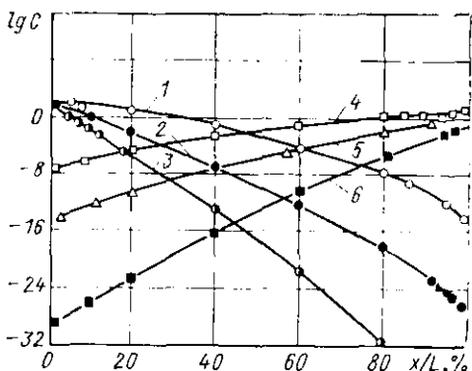


Рис. 4.9. Кривые конечного распределения примеси по длине слитка постоянного сечения при различных длинах зоны:

1 - $K_0=5, l=0,2L$; 2 - $K_0=5, l=0,1L$; 3 - $K_0=5, l=0,05L$; 4 - $K_0=0,1, l=0,2L$; 5 - $K_0=0,1, l=0,1L$; 6 - $K_0=0,1, l=0,05L$

Способ Брауна и Маршалла. По этому способу величина n , вычисленная по эмпирическому уравнению (4.20), лежит в пределах от 11 до 12. Как видно из приведенных данных, этот способ дает завышенное значение величины n по сравнению со способом Пфанна. Тем не менее способ Брауна и Маршалла широко используется на практике благодаря его простоте. Из рис. 4.9 вытекает важное следствие, которое заключается в том, что с увеличением числа теоретических ступеней эффективность очистки, выражаемая отношением χ/n , падает тем быстрее, чем ближе к единице величина коэффициента распределения. Отсюда следует, что нецелесообразно добиваться глубокой очистки проведением большого числа проходов, приближающегося к числу теоретически необходимых для достижения конечного распределения.

Одним из способов, позволяющих изменить конечное распределение, является удаление загрязненного конца. Если после этого подвергать зонной очистке укороченный слиток, то конечное распределение не изменится. Для изменения конечного распределения необходимо довести длину слитка до первоначальной путем уменьшения его сечения.

Конечное распределение концентрации примеси по длине слитка и число проходов связаны между собой величиной отношения L/l , поэтому был проведен анализ влияния длины зоны на эффективность очистки. Математически этот вопрос исследовали Буррис и другие, которые построили график, выражающий распределение примеси по длине слитка в зависимости от длины зоны при различном числе проходов (рис. 4.10).

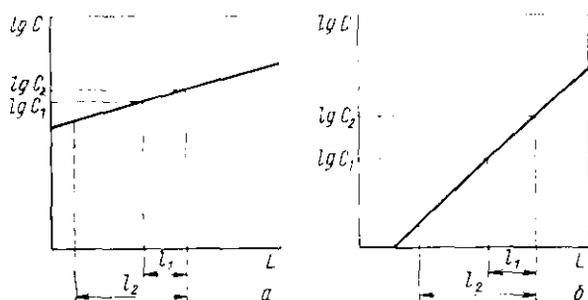


Рис. 4.10. Зависимость средней концентрации примеси в расплавленной зоне от ее длины l при одном проходе (а) и при большом количестве проходов (б)

При одном проходе увеличение длины зоны повышает как чистоту, так и выход очищенного материала. С приближением числа проходов к величине, необходимой для достижения конечного распределения, увеличение длины зоны приводит к уменьшению чистоты и выхода очищенного материала. Это можно объяснить следующим образом. При малом количестве проходов кривая распределения является сравнительно пологой, при большом числе проходов она становится более крутой. Вследствие этого средняя концентрация примеси в зоне большей длины при одном проходе лишь незначительно превышает ее величину в более короткой зоне. При большом же количестве проходов это превышение становится заметным (рис. 4.10).

Если учесть, что различия в концентрациях примеси по длине образца при приближении к конечному распределению могут достигать нескольких порядков, то очевидно, что уменьшение длинных зон при большом количестве проходов снижает эффективность очистки. Отсюда вытекает важное для практики положение: целесообразно первые проходы делать с применением длинной зоны, а последующие — с короткой. Так, Буррис с сотрудниками показали, что семь проходов зоны длиной $0,2L$ и два прохода зоны длиной $0,1L$ эквивалентны 12 проходам зоны длиной $0,1L$.

4.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ДЛИНЕ СЛИТКА ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ

Использование для зонной очистки слитков переменного сечения (сужающихся или расширяющихся) позволяет повысить выход материала и однородность распределения легирующей примеси или

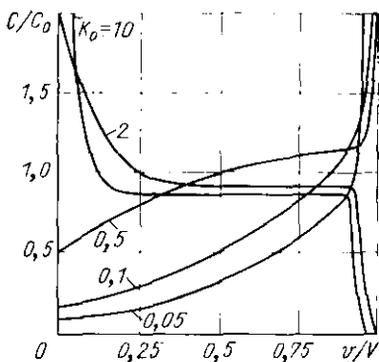


Рис. 4.11. Распределение примесей при различных значениях K_0 по длине слитка сужающейся формы после одного прохода расплавленной зоны

Рассматривая объем расплавленной зоны как функцию от объема закристаллизовавшейся части слитка $V_{ж} = f(V)$ и учитывая, что $\Delta V_0 = \Delta V + \Delta V_{ж}$ и $C_{ж} = C/K_0$, получаем в дифференциальной форме

$$\begin{aligned} (V_{ж} + dV_{ж})(C/K_0 + dC/K_0) &= \\ &= V_{ж}C/K_0 - CdV + (dV_{ж} + dV), \end{aligned} \quad (4.22)$$

причем при $dV_{ж} \rightarrow 0$ $V_{ж} + dV_{ж} \approx V_{ж}$. Тогда, деля обе части выражения (4.2) на dV и группируя члены при dC/dV , C и C_0 , получаем уравнение зонной плавки для слитков переменного сечения:

$$\frac{dC}{dV} + \frac{1}{V_{ж}} \left(\frac{dV_{ж}}{dV} + K_0 \right) C = \frac{K_0}{V_{ж}} \left(\frac{dV_{ж}}{dV} + 1 \right) C_0. \quad (4.23)$$

Наиболее простое решение уравнения (4.23) получается в случае линейной зависимости объема расплавленной зоны от объема закристаллизовавшейся части $V_{ж} = aV + b$; уравнение (4.23) приобретает вид

$$\frac{dC}{dV} + \frac{1}{aV + b} \left(\frac{adV}{dV} + K_0 \right) C = \frac{K_0}{aV + b} \left(\frac{adV}{dV} + 1 \right) C_0.$$

Сократив dV , получаем

$$\frac{dC}{dV} + \frac{(a + K_0)}{aV + b} C = \frac{K_0(a + 1)}{aV + b} C_0. \quad (4.24)$$

Интегрируя выражение (4.24)

$$\int_0^V \frac{dV}{(aV + b)} = \int_{C_0}^C \frac{dC}{K_0(a + 1)C_0 - (a + K_0)C},$$

создавать заданное распределение последней по длине слитка.

Общее уравнение зонной плавки слитков переменного сечения можно вывести на основе первых пяти «пфашиовских» допущений (см. § 4.3).

Примем следующие обозначения: $V_{ж}$ — объем расплавленной зоны; V — объем перекристаллизованной части слитка; V_0 — объем неперекристаллизованной части слитка. Тогда уравнение материального баланса имеет вид

$$\begin{aligned} (V_{ж} + \Delta V_{ж})(C_{ж} + \Delta C_{ж}) &= V_{ж}C_{ж} - \\ &- \Delta V K_0 C_{ж} + \Delta V_0 C_0. \end{aligned} \quad (4.21)$$

в конечном виде получаем

$$\frac{C}{C_0} = \frac{a+1}{a+K_0} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{a K_0}{K_0(a+1)} \left(\frac{a}{b} V + 1 \right) \right]^{-\frac{a+K_0}{a}} \right\}. \quad (4.25)$$

Уравнение (4.25) имеет смысл при $aV/b+1 > 0$, где $a = dV_{ж}/dV$ и b — начальный объем расплавленной зоны. Пределы изменения параметра a определяются из неравенства

$$-1 < a < a',$$

где $(a'+1)^{1/a'} = \exp(S_0/V)$; S_0 — начальное сечение слитка, перпендикулярное направлению движения расплавленной зоны.

На рис. 4.11 представлено распределение концентрации примесей в зависимости от отношения перекристаллизованного объема к общему.

4.7. ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Коэффициент распределения, существующий в реальных условиях, носит название эффективного коэффициента распределения — K .

Значения эффективного коэффициента находятся в интервале $(K_0, 1)$.

Уравнение, связывающее K с K_0 , выведено Бартоном, Примом и Слехтером применительно к реальным процессам, протекающим при вытягивании слитков и монокристаллов из расплава по методу Чохральского. Это уравнение также учитывает влияние скорости кристаллизации, коэффициента диффузии и толщины диффузионного слоя.

Воспользуемся схемой Бартона и других (рис. 4.12) для случаев, когда $K_0 < 1$. Из этой схемы видно, что с повышением скорости кристаллизации возрастает величина концентрационного барьера, а следовательно, и толщина диффузионного слоя δ .

При данной скорости кристаллизации величина δ зависит от характера конвекционных условий и процессов в жидкой зоне, определяемых интенсивностью перемешивания расплава.

Уравнение Бартона, Прима и Слехтера имеет вид

$$K = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-V\delta/D)]. \quad (4.26)$$

Безразмерная величина $V\delta/D$ представляет собой фактически приведенную скорость кристаллизации (роста твердой фазы).

Зависимость K от этой скорости представлена на рис. 4.13, из которого видно, что увеличение скорости роста приближает K к единице. Поэтому для повышения эффективности очистки необходимо максимально приблизить значения K и K_0 , что достигается увеличением V и δ .

В свою очередь величина толщины диффузионного слоя зависит от перемешивания расплава в зоне. Так, для интенсивного перемешивания она составляет 10^{-5} м, а для слабого 10^{-3} м. δ также

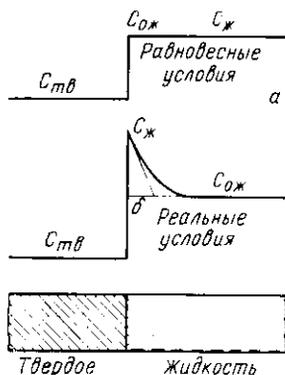


Рис. 4.12. Распределение примеси на границе раздела твердой и жидкой фаз при направленной кристаллизации в равновесных (а) и неравновесных условиях (б)

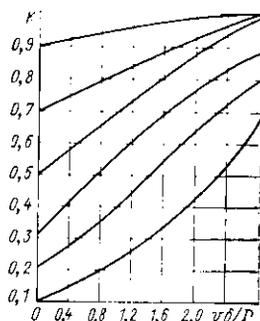


Рис. 4.13. Изменение эффективного коэффициента распределения K в зависимости от приведенной скорости роста $V\delta/D$ для $K_0 < 1$

сильно зависит от D данной примеси в расплаве, вязкости расплава и характера потоков в нем (ламинарный или турбулентный), но почти не зависит от V .

Экспериментально величину δ/D можно определить измерением значения коэффициента распределения примеси в кристалле, выращенном при различных скоростях кристаллизации, но при одинаковых условиях перемешивания расплава.

4.8. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

В последнее время появились работы по использованию явления электропереноса для рафинирования металлов. Как известно, понятие электропереноса (электродиффузия, электрической миграции) охватывает явления направленного переноса компонентов твердого раствора под действием электрического тока. Прохождение через образец металла постоянного электрического тока приводит к перемещению в определенном направлении ионов как матрицы, так и примесей.

Описание движения ионов основано на том, что дрейфовая скорость иона V_i прямо пропорциональна величине внешней силы F_i , действующей на ион:

$$V_i = UF_i, \quad (4.27)$$

где U — подвижность ионов.

F_i складывается из силы электрического поля F_z и силы F_{ni} , обусловленной рассеянием электронов проводимости на ионе («электронный ветер»):

$$F_i = F_z + F_{ni}. \quad (4.28)$$

F_z обычно записывается в виде

$$F_z = Z_i E, \quad (4.29)$$

где Z_i — заряд иона; E — напряженность электрического поля. F_{ni} рассчитывается из квантово-механических представлений, по которым взаимодействие иона с электронами рассматривается как упругое рассеяние электронов на ионе:

$$F_{ni} = en\lambda\sigma_i E, \quad (4.30)$$

где e — заряд электрона; n — концентрация электронов проводимости; λ — длина свободного пробега электронов; σ_i — «транспортное» сечение рассеяния.

Полная сила, действующая на примесный ион в металле, есть

$$F_{ni}^0 = -en\lambda\sigma_i E - 2Z_i E + Z_{\text{эф}} E, \quad (4.31)$$

где $Z_{\text{эф}} = (Z_i - en\lambda\sigma_i)$ — эффективный заряд иона. Это уравнение получено Фиксом в приближении свободных электронов.

При наличии смещанной электроно-дырочной проводимости кроме «электронного ветра» возможен и «дырочный ветер», тогда

$$Z_{\text{эф}} = Z_i - en\lambda_e\sigma_{ie} - ep\lambda_p\sigma_{ip}, \quad (4.32)$$

где индексы e и p относятся к электронам и дыркам соответственно.

В зависимости от знака $Z_{\text{эф}}$ результирующая сила направлена к катоду ($Z_{\text{эф}} > 0$) или к аноду ($Z_{\text{эф}} < 0$).

Величина $Z_{\text{эф}}$ может быть определена из выражения

$$Z_{\text{эф}} = \frac{U}{D} \frac{kT}{e}. \quad (4.33)$$

Значение подвижности примеси U зависит от температуры и свойств системы. В случае разбавленных растворов, что имеет место при глубокой очистке веществ, оно примет вид

$$U = \frac{l}{E\tau} \frac{N}{N_0}, \quad (4.34)$$

где τ — время пропускания тока; N_0 , N — начальное и конечное содержание примеси в очищаемом металле.

С точки зрения повышения эффективности очистки важна не столько подвижность примесного иона, сколько концентрационный обмен, достигаемый за счет приложения электрического поля.

Для количественного описания этого обмена служат уравнения потока вещества, создаваемого электрическим полем. В случае электропереноса в стержне уравнение потока имеет вид

$$q = -DdC/dx + UCE, \quad (4.35)$$

где C — концентрация примеси на расстоянии x от начала образца.

При достаточно длительном приложении электрического поля первый член уравнения потока, характеризующий диффузию, и второй член, характеризующий количество транспортируемого примесного элемента, компенсируют друг друга, давая нулевой поток и, следовательно, максимально достижимую степень очистки (рис. 4.14).

Средняя концентрация примеси в левой половине стержня за время τ определяется выражением

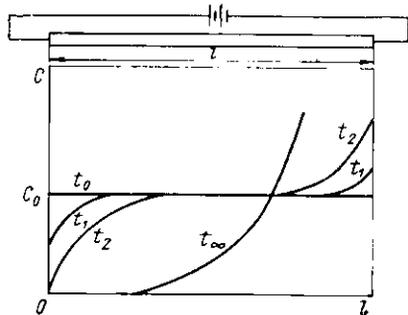


Рис. 4.14. Распределение примеси по длине образца под действием постоянного тока в течение различных промежутков времени

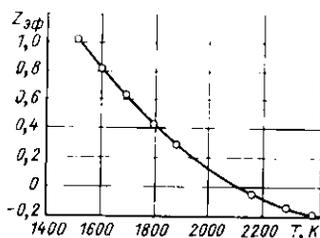


Рис. 4.15. Зависимость эффективного заряда кислорода в ниобии от температуры

$$C_m(\tau) = \frac{2}{l} \int_0^{l/2} C(x, \tau) dx, \quad (4.36)$$

где $C(x, \tau)$ — концентрация примеси в точке x в момент времени τ . Совместные решения уравнений (4.35) и (4.36) позволяют получить приближенные формулы для распределения концентрации примеси по длине стержня. Расчеты по этим формулам и экспериментальная проверка показали, что для достижения заметного эффекта очистки требуются весьма продолжительное пропускание тока большой силы и предварительный отжиг образца в высоковакуумной установке (при $P_{\text{ост}} \approx 7 \cdot 10^{-8}$ Па).

Например, образец ванадия в виде проволоки диаметром 2 мм с содержанием примесей O $1,82 \cdot 10^{-3}$ %; C $5,4 \cdot 10^{-4}$ %; N $1,1 \cdot 10^{-3}$ %; H 10^{-5} % и Si $8,2 \cdot 10^{-3}$ % после обезгаживания при 1670 К в вакууме $7 \cdot 10^{-8}$ Па подвергался рафинированию пропусканием постоянного тока плотностью 2150 А/см² при температуре 1920 К в течение 210–220 ч, при этом образец находился в атмосфере гелия при давлении $P = 17$ 300 Па. После рафинирования анодная часть образца имела величину отношения электросопротивлений, равную $\rho_{\text{ост}} = \rho_{\text{кат}} \approx 1000 \div 1100$, катодная — всего 25. Высококачественный участок проволоки составлял 1/3 общей длины образца, и суммарное содержание примесей в нем не превышало 10^{-3} %.

Увеличение времени рафинирования (пропускания тока через образец) в 2 раза (до 400 ч) привело к дальнейшему росту степени чистоты анодного участка (до $\rho_{\text{ост}} = 1600$).

Электроперенос кислорода и азота в ниобии и тантале исследовался в температурном интервале 1490–1870 К при плотностях тока $4 \div 7 \cdot 10^3$ А/см². В процессе пропускания тока вакуум в установке поддерживался на уровне $P_{\text{ост}} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ Па. Изменения концентраций кислорода и азота в образцах регистрировались измерениями микротвердости. При этом было отмечено, что кислород и азот смещались к катоду ($Z_{\text{эф}} > 0$), а величина эффективного заряда зависела от концентрации и уменьшалась с возрастанием температуры.

Для кислорода в ниобии при температуре выше 2100 К наблюдается даже изменение знака $Z_{\text{эф}}$ (рис. 4.15). Это значит, что ниже 2100 К кислород в ниобии

будет переноситься к катоду, а при более высокой температуре — к аноду.

Из приведенных примеров видно, что электроперенос как способ рафинирования металлов может быть полезен на заключительной стадии очистки, особенно в сочетании с зонной плавкой.

4.9. СОЧЕТАНИЕ ЗОННОЙ ПЛАВКИ С ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСОМ

В этом случае в жидкой зоне наряду с миграцией примесей вследствие зонной перекристаллизации создаются концентрационные градиенты из-за различной подвижности ионов под действием электрического поля. Длительность зонной плавки соизмерима с продолжительностью протекания процесса электропереноса в жидких растворах, и применение последнего способно изменить характер миграции примесей.

Впервые изменение эффективного коэффициента распределения под влиянием электрического поля было рассмотрено Ифанном и Вагнером.

Как было показано ранее, эффективный коэффициент распределения примесей без приложения электрического поля может быть вычислен по уравнению (4.26).

Если предположить, что через границу раздела жидкой и твердой фаз проходит постоянный ток, при котором создается движение ионов растворенного вещества к границе раздела, уравнение (4.26) примет вид

$$K = \frac{1 + V/V'}{1 + \left[\frac{1}{K_0} (1 + V'/V) + 1 \right] \exp[-V\delta(1 + V'/V)/D]}, \quad (4.37)$$

где K_0 , D , δ , V — те же, что и в уравнении (4.26); $V' = AUE$ — скорость движения примесных ионов; E — напряженность электрического поля; ΔU — разность подвижностей примесных ионов и растворителя.

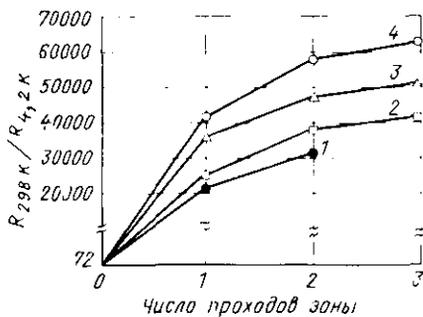
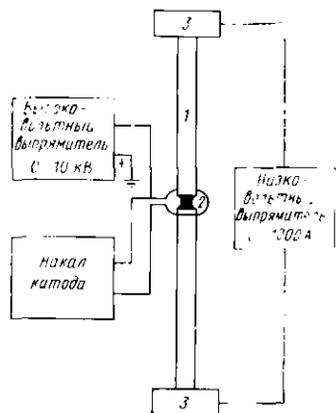
Как видно из уравнения (4.37), эффективный коэффициент распределения в совмещенном процессе зонной плавки и электропереноса будет определяться двумя потоками примесей.

Рис. 4.16. Принципиальная схема зонной плавки в сочетании с электропереносом:

1 — образец; 2 — электроно-лучевая пушка; 3 — захваты

Рис. 4.17. Влияние электрического поля на зонную плавку вольфрама:

1—4 — кривые возрастания величины электрического поля



Один поток, вызванный процессами, протекающими на границе раздела, пропорционален V , разности $(1 - K_a)$ и концентрации. Другой поток, обусловленный процессом электропереноса, пропорционален V и концентрации. В зависимости от направления электрического поля он может быть направлен в ту же или противоположную сторону, что и первый. Таким образом, подбирая интенсивность и направление приложенного электрического поля, можно изменять эффективный коэффициент распределения в ту или другую сторону и достигать максимальной степени очистки. Принципиальная схема сочетания зонной плавки с электропереносом показана на рис. 4.16.

Такая схема использовалась для проведения процесса рафинирования вольфрамовой проволоки диаметром 1,5 мм и длиной 150 мм зонной плавкой ($V_{\text{зонная}} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ м/с) без наложения и с наложением электрического поля при плотностях тока 500 и 1000 А/см². Обнаружено, что эффективность очистки улучшается, если направление электрического поля противоположно направлению движения зоны (рис. 4.17).

Механизм очистки металлов зонной плавкой в электрическом поле исследован недостаточно. Наряду с электродиффузией здесь могут наблюдаться и другие явления, в частности эффект Цельтзе, конвекционные потоки и др. Эффект Цельтзе, по-видимому, приобретает доминирующее значение при малых плотностях тока. При больших плотностях тока усиливается перемешивание жидкой зоны, что приводит к снижению эффекта электропереноса. Лучшие результаты очистки тугоплавких металлов достигаются при последовательном использовании методов зонной плавки, электропереноса, отжига в активных средах и сверхвысоком вакууме ($< 10^{-6}$ Па).

ГЛАВА 5

ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

В настоящее время процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, получили применение в ряде устройств, таких, как газовые лазеры, осветительные средства, технологические установки плазменного напыления и обработки материалов, а также различные установки плазменно-химической технологии и плазменного переплава.

Применение низкотемпературной плазмы в качестве источника «концентрирования» энергии позволяет осуществлять химические процессы при температуре до $2 \cdot 10^4$ К (или энергии частиц до 2 эВ) в интервале давлений от глубокого вакуума до нескольких десятков тысяч паскалей. Поэтому использование плазмы в высокотемпературных химических процессах обеспечивает большие скорости их протекания и улучшение удельных характеристик химических реакторов. Это объясняется тем, что в плазменных СВЧ-разрядах температуры тяжелых частиц и электронов могут различаться на несколько порядков. Например, при $P \approx 1,3 \cdot 10^3$ Па электронная температура в положительном столбе тлеющего раз-

ряда достигает десятков тысяч градусов, в то время как температура самого газа не превышает сотен градусов. Такое различие температур тяжелых частиц (T_a) и электронов (T_e) обусловлено различием их масс и соответственно значений кинетических энергий, высокой напряженностью электрического поля ($E > 100$ В/см²), сравнительно небольшой концентрацией заряженных частиц в плазме ($N_e \approx 10^{13} - 10^{15}$ см⁻³).

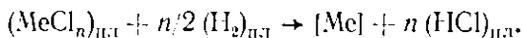
Высокие энерговыделения при больших напряженностях электрического поля и малых электронных концентрациях вызывают сильный перегрев электронной компоненты даже при достаточно малых мощностях внешнего источника тока.

Основная масса газа в плазмотроне нагревается относительно слабо, что значительно повышает эффективности плазмохимического реактора.

Кроме того, при больших отклонениях от равновесия, когда $T_e \gg T_a$, в плазме может образоваться большое количество возбужденных частиц и протекать диссоциация молекул газов. Так, степень диссоциации водорода в СВЧ-плазмотроне уже при мощности 100 Вт достигает 90 %. Благодаря этому в водороде и его смесях с инертными газами могут образовываться стабильные ионы H^+ , HeH^+ , HeH_2^+ , ArH^+ и др. В результате рекомбинации этих ионов с электронами возникают различные резонансно-возбужденные атомы водорода с сильной восстановительной способностью.

Использование таких резонансно-возбужденных атомов водорода в металлургии для восстановления летучих галогенных соединений привело к созданию плазменных установок (плазмотронов) для получения в СВЧ-разрядах дисперсных и ультрадисперсных порошков таких металлов, как титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, вольфрам, молибден, кремний и др.

Восстановление протекает по реакции



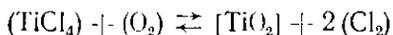
Вводимые в плазмотрон газообразные хлориды и водород полностью или частично диссоциируют на простые и комплексные ионы, в результате чего скорость реакции восстановления сильно возрастает, так что выделяющийся при восстановлении металл не успевает образовывать крупные кристаллиты и выделяется в виде тонкодисперсного порошка.

Приготовленные восстановлением летучих хлоридов в водородной плазме тонкодисперсные порошки металлов имеют сильно развитую поверхность ($S < 6,5 \cdot 10^3$ м²/кг); средний диаметр частиц не более $5 \cdot 10^{-8}$ м, в то же время они не являются пирофорными. Производство тонкодисперсных порошков металлов плазмоводородным восстановлением летучих хлоридов обходится в несколько раз дешевле, чем производство другими известными методами*.

* В США цена порошка титана, полученного плазмоводородным методом, составляет 4,4 доллара за 1 кг (см. книгу Л. С. Полак «Плазмохимические реакции и процессы». М.: Наука, 1977, с. 309).

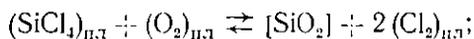
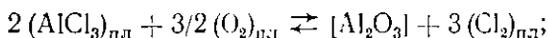
Тонкодисперсные порошки металлов применяются для изготовления изделий методом порошковой металлургии, что значительно снижает их стоимость (по сравнению со стоимостью изделий, полученных методом литья) и повышает качество благодаря мелкокристаллической структуре изделий. В водородных плазмотронах получают также гранулы двуокиси урана стехиометрического состава, используемые для приготовления микротравлов высокотемпературных ядерных реакторов. Сферические гранулы UO_2 диаметром $\sim 1,25 \cdot 10^{-4}$ м затем покрываются слоем пироуглерода, карбидами тугоплавких металлов или металлами (хромом, ниобием, ванадием и др.) в высокочастотных или дуговых плазмотронах.

К плазмохимическим процессам, нашедшим промышленное применение, относится также окисление летучих галогенидов с получением высококачественных оксидов титана, кремния и алюминия в мелкодисперсном состоянии. Так, при окислении тетрахлорида титана кислородом по реакции



получается пигментная двуокись титана высокого качества. Газообразный хлор, освобождающийся в результате этой реакции, отводится из реактора и направляется в головку процесса для хлорирования рутила, так как исходный концентрат рутила в этом процессе сначала подвергается хлорированию, а полученный тетрахлорид титана затем очищается от примесей и направляется в плазменный реактор. Последний имеет мощность около 1200 кВт и работает на частоте 200—500 кГц. Он обеспечивает производительность около трех тонн TiO_2 в сутки и потребляет около 370 кВт·ч на тонну пигментной окиси.

Тугоплавкие мелкодисперсные оксиды циркония (ZrO_2), кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3) получают также в безэлектродных индукционно-нагреваемых плазмотронах по суммарным реакциям



Эти процессы весьма экономичны по расходу энергии и позволяют получать очень мелкие (субмикронные) порошки с определенной кристаллографической структурой. Например, порошок кубической ZrO_2 получают в плазмотроне при температуре, немного превышающей 2200—2300 К.

В электронике и атомной технике нашел применение метод плазменного напыления металлических покрытий при пониженном давлении в инертной атмосфере. Такие пленки-покрытия обладают ценными свойствами и имеют удовлетворительную адгезию покрытия с матрицей при небольших толщинах. Покрытия наносятся также с помощью различных видов самостоятельного или несамоостоятельного тлеющего разряда в установках, где вводимый инерт-

ный газ переходит в состояние плазмы под воздействием высоко-частотного или высоковольтного разряда. Ионная бомбардировка мишени (анода) в таких установках приводит к ее распылению и осаждению расплавленного материала на подложке (катоде). Так как вырванные с поверхности мишени атомы имеют энергию около 100 эВ, они способны проникать в поверхностные слои материала подложки, обеспечивая тем самым достаточно хорошую адгезию и равномерность покрытия.

Получили применение также различного типа дуговые плазмотроны для переплава металлов и напыления плазменных осадков с высокими скоростями, а также для выращивания крупных монокристаллов тугоплавких металлов.

В последнее время методом плазменного напыления осадков в дуговых плазмотронах получают изделия сложной формы и сравнительно больших габаритов. Изделия сложной конфигурации получают осаждением на вращающиеся оправки из латуни или нержавеющей стали, а также на сменные оправки, изготавливаемые из графита, меди, латуни и различных легкоплавких сплавов. Удаление оправок после изготовления изделия проводят химическим вытравливанием, выплавлением или другими методами. Типичным примером такой технологии является производство фирмой «Дженерал моторс» ракетных сопел и колец из вольфрама диаметром до 300 мм и толщиной до 45 мм.

При выращивании крупных монокристаллов вольфрама по способу, разработанному под руководством Е. М. Савицкого, в качестве источника тепла для нагрева применяется плазменная струя инертного по отношению к расплавленному металлу газа (аргона, гелия, водорода или их смесей), которая при прохождении через дугу плазмотрона нагревается до $1 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^4$ К. В плазмотроне для выращивания монокристаллов вольфрама анодом служит монокристаллическая затравка, катодом — расходующийся вольфрамовый электрод плазмотрона. Подаваемый через плазмотрон инертный газ создает защитную атмосферу, поэтому отпадает необходимость в вакуумной системе. Для получения плазмы газовая струя ионизируется дуговым разрядом при силе тока ~ 1000 А и напряжении 30—50 В. Образующаяся при нагреве на поверхности затравки жидкая ванна непрерывно подпитывается сплавляющимся в плазме расходующимся электродом, причем затравка непрерывно перемещается вниз, обеспечивая постоянный уровень границы раздела жидкой и твердой фаз.

Очистка от примесей в этом процессе достигается за счет их перераспределения при кристаллизации, испарения отдельных легколетучих элементов в результате перегрева жидкого металла, а также из-за выжигания углерода при добавке небольшого количества кислорода в плазменную струю.

Полученные плазменно-дуговым методом крупные монокристаллы вольфрама характеризуются высокой вакуумной плотностью, низким газотделением и малой проницаемостью паров и жидких металлов при высокой температуре. Плотность дислокаций в них

достигает $10^{10} - 10^{11}$ м², разорентировка субзерен равна 35—45°, а содержание углерода не превышает 0,003—0,005 %. Таким методом могут быть получены заготовки для изготовления изделий и из других тугоплавких металлов.

В настоящее время все шире применяется упрочнение жаропрочных металлов и сплавов нитридной фазой. Перспективным способом добавления азота в расплав является его введение из газовой фазы при плазменно-дуговом переплаве, что позволяет получать весьма равномерное распределение нитридной фазы в металле в виде дисперсных включений. Таким методом получены весьма прочные сплавы ниобия и молибдена с нитридным упрочнением.

5.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ И ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРЯДА

При небольшой напряженности электрического поля газы обладают исключительно малой проводимостью. Ток в газах может возникнуть только при наличии в них ионов или свободных электронов. Ионизация нейтральных молекул газа возникает или под действием внешних факторов, или вследствие соударений с заряженными частицами. Внешними факторами, вызывающими ионизацию газа, являются ультрафиолетовые и рентгеновские лучи, космические лучи и радиоактивные излучения, а также сильный нагрев газа. Электропроводность газа, обусловленная действием внешних ионизаторов, называется *несамостоятельной*.

В слабых полях ударная ионизация отсутствует и самостоятельной электропроводности практически не наблюдается. При ионизации газа, обусловленной внешними факторами, может происходить распад молекул на положительные и отрицательные ионы. Одновременно протекает обратный процесс — часть положительных ионов, соединяясь с отрицательными частицами, образует нейтральные молекулы. Этот процесс называют *рекомбинацией*.

Наличие рекомбинации препятствует безграничному росту числа ионов в газе и объясняет установление определенной концентрации ионов спустя короткое время после начала действия внешнего ионизатора. Если ионизированный газ находится между двумя плоскопараллельными электродами, к которым приложено электрическое напряжение, то ионы под влиянием поля будут перемещаться и в цепи возникнет ток, т. е. направленное движение электронов и ионов под действием электрического поля. С ростом напряжения средняя скорость движения ионов резко увеличивается. Это явление в воздухе при атмосферном давлении начинает наблюдаться при разности потенциалов порядка 10^5 В/см. Ионизация в этих условиях сопровождается возбуждением молекул и появлением свечения газа.

Лавинообразное нарастание потока электронов, сопровождающееся свечением находящегося между электродами газа, называют *зажиганием газового разряда* или *пробоем газового промежутка*.

Разряд, сформировавшийся после пробоя, является *самостоятельным*, так как он в состоянии давать заряженные частицы, необходимые для поддержания тока, и для его сохранения уже не требуется воздействие внешних ионизаторов.

Пробой газового промежутка связан с резким увеличением электропроводности газа. В результате пробой происходит уменьшение напряжения на электродах. Напряжение, необходимое для пробоя газового промежутка, носит название напряжения зажигания зажигающего разряда. Напряжение, установившееся на электродах после пробоя газового промежутка, называют напряжением горения разряда. Самостоятельный разряд имеет различные формы, отличающиеся как внешним видом, так и характером протекающих в нем элементарных процессов.

При высоком давлении газа (порядка атмосферного и выше), большом расстоянии между электродами и высоковольтном, но маломощном источнике электропитания возникает искровой разряд. При низком давлении газа и достаточно малом сопротивлении электроцепи формируется тлеющий разряд. При малом сопротивлении внешней цепи и достаточно высоком давлении газа вслед за пробоем возникает дуговой разряд. Тлеющий разряд может самопроизвольно перейти в дуговой при уменьшении внешнего сопротивления и повышении давления газа в разрядном промежутке.

Характер элементарных процессов, протекающих в разрядном промежутке, находит свое отражение в так называемой вольт-амперной характеристике разряда, представляющей собой графическое изображение зависимости силы тока от напряжения на электродах. На рис. 5.1 показан общий вид зависимости силы тока от напряжения. Кривую *af* (рис. 5.1) называют вольт-амперной характеристикой разряда при давлении газа, характерном для тлеющего и дугового разрядов. Плато *ab* на кривой *af* соответствует самостоятельному темному разряду. На участке *bc* наблюдается переход к тлеющему разряду.

Второе плато *cd* на кривой соответствует нормальному тлеющему разряду (в интервале силы тока от 10^{-3} до 10^{-1} А). При дальнейшем увеличении силы тока возникает аномальный тлеющий разряд (участок *ed*). При силе тока от единиц до сотен и тысяч ампер разряд переходит в дуговой (участок *ef*).

Падающие участки характеристики *bc* и *ef* соответствуют переходу от темного разряда к тлеющему и от аномального тлеющего к дуговому разряду. При переходе из области тлеющего разряда в область дугового происходит снижение напряжения горения и увеличение силы тока. Повышение давления в разрядном промежутке способствует переходу тлеющего разряда в дуговой. Это объясняется тем, что повышение давления увеличивает число столкновений электронов с частицами газа, что приводит к уменьшению энергии электронов. Таким образом, при переходе тлеющего разряда в дуговой уменьшается неизотермичность плазмы разряда, так как уменьшение энергии электронов равносильно уменьшению электронной температуры (T_e), а увеличение числа столкновений — повышению температуры газа (T_a), при этом следует иметь в виду, что потери тепла из разрядного пространства выше в областях, прилегающих к стенкам разрядного устройства. Поэтому температура в этих областях будет ниже, чем в центральных областях разряда, а плотность плазмы выше. Соответственно в цент-

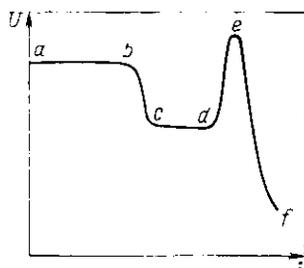


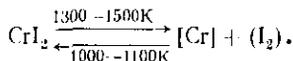
Рис. 5.1. Вольт-амперная характеристика газового разряда при давлении газа, характерном для тлеющего и дугового разрядов

ральных областях выше степень ионизации, а следовательно, и электропроводность. Это ведет к возникновению дугового разряда с горячим катодом и сужению раскаленного пятна на поверхности катода.

Для осаждения плотных покрытий с высокой адгезией обычно используется область нормального тлеющего разряда *cd*, в которой ионная бомбардировка позволяет быстро и автономно разогревать покрываемое изделие до высокой температуры и предварительно очищать поверхность матрицы от окисных пленок и других загрязнений.

Для нанесения покрытий в плазме тлеющего разряда необходима газовая среда, обеспечивающая устойчивое горение разряда, с помощью которого можно разогревать изделия до высокой температуры, не допуская перехода тлеющего разряда в дуговой.

Если давление собственных паров металлов (особенно тугоплавких) при температуре осаждения недостаточно для горения тлеющего разряда, то используют пары галогенидов металлов, образующихся при введении в систему соответствующего галогена или галогенида. Например, для осаждения хрома используются пары диоксида хрома CrI_2 . Термодинамический анализ равновесного состава газовой фазы в системе $Cr-I$ для интервала температур 1000–1500 К показывает (рис. 5.2), что в этих условиях может протекать как реакция синтеза диоксида хрома (при температуре 1000–1100 К), так и реакция его разложения (при 1300–1500 К):



Если поддерживать температуру хромируемого изделия в интервале 1300–1500 К, а температуру сырья (металлический хром) в интервале 1000–1100 К, то в системе будет происходить перенос хрома на хромируемое изделие.

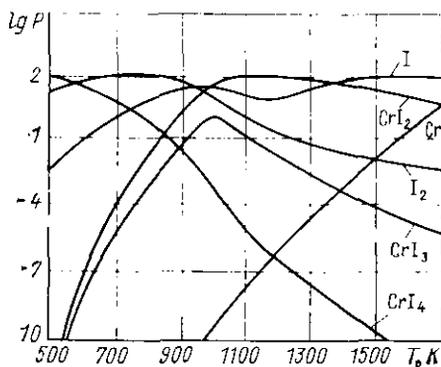


Рис. 5.2. Равновесный состав газовой фазы в системе хром—иод

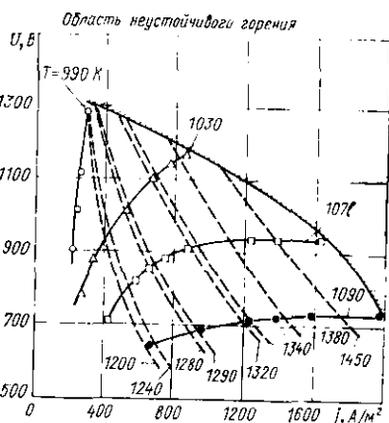


Рис. 5.3. Область устойчивого горения тлеющего разряда в системе хром—иод в зависимости от плотности тока для различных температур испарителя при постоянной температуре сырья, равной 1020 К

Области устойчивого горения тлеющего разряда в системе Cr- I выделены на вольт-амперных характеристиках (рис. 5.3), полученных при различных температурах испарителя CrI_2 для постоянной температуры сырья, равной 1020 К. Видно, что вольт-амперные характеристики здесь имеют вид восходящих кривых.

Так как параметры тлеющего разряда существенно зависят от температуры сырья, для выбора оптимального режима осаждения необходимо знать также вольт-амперные характеристики тлеющего разряда с горячим катодом для различных температур сырья при постоянной температуре испарителя. Для осаждения хрома из поддонной системы они приведены на рис. 5.4. Видно, что при повышении температуры сырья возрастает парциальное давление паров хрома, при этом изменяется как состав газовой фазы, так и кинетика протекания реакций синтеза и разложения нодидов хрома. Повышение парциального давления хрома должно приводить к увеличению скорости его переноса к хромируемому изделию и возрастанию скорости осаждения.

Таким образом, из анализа вольт-амперных характеристик тлеющего разряда можно находить оптимальные режимы осаждения металлов при проведении процессов транспорта без приложения электрического поля. Следует иметь в виду, что при осаждении каждого металла вольт-амперные характеристики различны и их вид зависит как от природы металла, так и от выбранной для осаждения системы.

5.3. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ В ПЛАЗМЕ

Термин «плазма» был первоначально введен для обозначения только полностью ионизированного газа, у которого отсутствует избыточный электрический заряд. В настоящее время это понятие распространено и на частично ионизированные газы, находящиеся при относительно низких температурах (ниже 10^4 К). Свойства ионизированного газа или плазмы существенно отличаются от свойств нейтрального газа, и плазму действительно можно рассматривать как четвертое состояние вещества*. Самое важное отличие свойств плазмы от свойств обычного газа состоит в том, что при переносе и осаждении электромагнитные силы играют в ней значительно большую роль.

В обычной кинетической теории газов предполагается, что частицы взаимодействуют друг с другом только во время двойных столкновений. Для плазмы это допущение в общем случае неприменимо, так как в потоке ионизированного газа имеются положительные и отрицательные ионы, а также свободные электроны, которые движутся между нейтральными молекулами газа и непрерывно испытывают столкновения с ними. Ионы и электроны подвергаются непосредственному воздействию электрического и магнитного полей, стремящихся ускорить их движение. Однако из-за их столкновений с нейтральными молекулами и друг с другом скорость движения ионов уменьшается, причем скорости отдельных молекул при этом могут меняться от нуля (состояние относительного покоя) до значений, во много раз превышающих средние скорости движения молекул газа. При подсчете этих скоростей для сильно разреженной плазмы (область тлеющего разряда) без большой ошибки можно пользоваться представлениями обыч-

* Арцимович Л. А. Управляемые термоядерные реакции. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

ной кинетической теории газов. При этом частицы разреженной плазмы рассматривают как дискретные материальные точки, на которые действуют электромагнитные поля, а взаимодействие между частицами («молекулами») пренебрежимо.

Плазма при более высоких давлениях (область дугового разряда) состоит из большого числа заряженных и нейтральных частиц, и обычная кинетическая теория газов к ней неприменима. Происходящие в этой области процессы более сложны и могут быть описаны, когда будет разработана полная молекулярная теория плазмы.

Перенос и осаждение индивидуальных веществ и соединений в высокотемпературной плазме являются одними из примеров малоизученных плазмохимических процессов и отличаются рядом особенностей. К главной из них следует отнести то, что химические реакции в плазме тлеющего разряда протекают практически при равновесных концентрациях активных компонентов, так как практически все молекулы газа в плазме диссоциированы на атомы и ионы. Так, при температуре уже около 800 К молекулярный водород в плазме тлеющего разряда практически полностью диссоциирован. При несколько более высоких температурах полностью диссоциируют на атомы молекулы хлора, воды, кислорода, азота, благородных газов и таких соединений, как вода, углеводороды и аммиак. При еще более высоких температурах диссоциируют молекулы паробразных галогенидов металлов.

Возникновение равновесных концентраций в плазме тлеющего разряда связывают с ее неизотермичностью. Однако создающиеся в плазме разности температур приводят к изменению величины свободной энергии Гиббса, что делает возможным создание и поддержание неравновесного состояния. Химический транспорт в плазме внешне напоминает перенос при электролизе с растворимым анодом. Однако механизм переноса здесь значительно более сложен, так как к плазме неприменимы законы Фарадея. В отличие от электролиза, где количество выделившегося вещества пропорционально величине пропущенного постоянного тока и не зависит от расстояния между электродами, в тлеющем разряде оно зависит от расстояния, а значит, и от разности потенциалов. Поэтому количество выделившегося на катоде вещества будет зависеть от подводимой электрической мощности, а не только от силы тока. Механизм превращения электрической энергии в химическую при переносе вещества в плазме также не совсем ясен, но предполагают, что доминирующую роль здесь играют не свободные атомы, а простые и комплексные ионы и электроны. Это подтверждается тем, что в результате ионной бомбардировки и интенсивного нагрева с поверхности катода происходит эмиссия электронов и выбивание атомов материала катода. Распыление катода происходит на атомном уровне, причем интенсивность этого распыления зависит от давления в разрядном устройстве и от формы катода. При прочих равных условиях распыление проволоочного электрода будет больше, чем электрода в виде пластины. В том и другом случае интенсивность распыления будет тем больше, чем меньше давление в системе.

Скорость распыления катода зависит также от природы бомбардирующего катод частиц. Наибольшим распыляющим действием обладают ионы с заполненной d -оболочкой и ионы инертных газов, у которых имеется заполненная p -оболочка. Минимальным распыляющим действием обладают ионы элементов с двумя электронами во внешней оболочке.

Коэффициент распыления зависит и от плотности тока ионов, с увеличением которой он может возрасти почти на четыре порядка.

При проведении процессов осаждения металлов в плазме химическим транспортом эффект катодного распыления может снижать скорость осаждения и его необходимо учитывать. В особенности это относится к легко испаряющимся элементам, например к хрому. При осаждении последнего с помощью химического транспорта в подвидных системах скорость осаждения хрома может резко падать из-за сублимации металла.

Из приведенного краткого перечисления особенностей плазмохимического процесса переноса и осаждения веществ видно, насколько сложно определение истинного состава химически реагирующих компонентов и механизма переноса в этих системах. Однако современные термодинамические методы расчета с использованием ЭВМ позволяют получить важные характеристики технологического процесса осаждения и определить параметры установок, в которых он проводится. Такие термодинамические расчеты позволяют значительно сократить объем экспериментальных исследований и уменьшить тем самым время отработки того или иного процесса. Они позволяют также оценить состав продуктов химических реакций при различных значениях параметров (T и P), энерготраты, теплоемкости C_V и C_P , коэффициенты переноса и т. п. Для проведения таких расчетов прежде всего необходимо составить систему уравнений, характеризующих условия равновесия в плазме. Подобные уравнения составляют с помощью первого и второго вариационных принципов химической термодинамики.

5.4. ПЕРВЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Как известно, состояние равновесия системы, заданное парой параметров, определяется экстремумом соответствующей характеристической функции.

В табл. 5.1 сведены все возможные случаи задания пар параметров, для

Таблица 5.1. Характеристические функции термодинамики равновесных систем

Заданные параметры системы	Соответствующая характеристическая функция	Значение в равновесии	Заданные параметры системы	Соответствующая характеристическая функция	Значение в равновесии
S, V	U_{II}	min	T, F_{II}	V	min
S, P	H_{II}	min	T, G_{II}	P	max
T, V	F_{II}	min	V, U_{II}	S	max
T, P	G_{II}	min	P, H_{II}	S	max
S, U_{II}	V	max	V, F_{II}	T	min
S, H_{II}	P	max	P, G_{II}	T	min

которых имеются соответствующие характеристические функции, принимающие экстремальные значения в состоянии равновесия. Нижний индекс «II» у величин внутренней энергии U , энтальпии H , свободной энергии Гельмгольца F и свободной энергии Гиббса G означает, что в эти величины включена энергия связей атомов в молекуле.

В термодинамике под этой величиной понимают теплоту образования компонента из элементов в стандартном состоянии.

Когда в системе протекают химические реакции, характеристические функции (согласно фундаментальным уравнениям Гиббса—Дюгема) не определяются однозначно парой заданных параметров, а зависят также от числа молей N_i компонентов.

В состоянии термодинамического равновесия N_i принимают некоторые значения N_i^0 , которые находятся из условия экстремальности соответствующей характеристической функции.

Определение равновесного состава из условия экстремальности характеристических функций осуществляется с помощью первого вариационного принципа химической термодинамики [изолированная система находится в равновесном состоянии тогда и только тогда, когда возможное виртуальное смещение энтропии системы (δS) меньше нуля].

Метод расчета равновесного состава, основанный на этом принципе, базируется на прямом использовании уравнений, полученных при варьировании характеристических функций.

При отыскании экстремумов характеристических функций должны быть соблюдены условия, ограничивающие область изменения чисел молей компонентов и определяющиеся:

1) законом сохранения массы вещества, который можно записать в виде

$$-[\text{эл}_j] + \sum_{i=1}^k n_{ji} N_i + \sum_{i=1}^l n_{ji} N_i = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, m), \quad (5.1)$$

где $[\text{эл}_j]$ — число грамм-атомов j -го химического элемента в единице массы системы; n_{ji} — число атомов j -го элемента в i -м компоненте; k, l — количество газообразных (в том числе и ионизированных) и конденсированных компонентов соответственно; m — число химических элементов, образующих систему;

2) законом сохранения заряда (условием электронейтральности системы в целом)

$$\sum_{i=1}^k n_{ei} N_i = 0, \quad (5.2)$$

где n_{ei} — кратность ионизации. Эта величина положительна для положительно заряженных частиц и отрицательна для отрицательно заряженных частиц и электронного газа ($n_{ei} = -g_i/g_e$, где g_i — заряд частиц сорта i , g_e — заряд электрона). Будем считать также, что конденсированные компоненты не содержат заряженных частиц;

3) условием нормировки (уравнением состояния системы).

Для большинства реальных веществ связи между параметрами состояния очень сложны и не могут быть представлены в аналитическом виде. Поэтому при выполнении термодинамического анализа систем, содержащих реальные вещества, обычно пользуются таблицами и диаграммами состояния, построенными на основании экспериментальных данных об индивидуальных свойствах веществ. В определенных диапазонах изменения параметров состояния систем становится возможным получить аналитические выражения для уравнения состояния.

При достаточно низких давлениях и высоких температурах, которые имеют место в плазмохимических процессах, можно применить уравнение состояния Менделеева—Клапейрона

$$PV - RT \sum_{i=1}^k N_i = 0, \quad (5.3)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

При анализе гетерогенных систем следует учитывать, что число фаз в системе должно соответствовать правилу фаз Гиббса. Условие появления новых конденсированных компонентов выражается в следующем виде:

$$\text{при } P_i < P_{i_{\text{нас}}} \quad N_{i'} = 0; \quad (5.4)$$

$$\text{при } P_i = P_{i_{\text{нас}}} \quad N_{i'} > 0. \quad (5.5)$$

Если же в системе при одной температуре могут существовать несколько конденсированных веществ, то при расчете состава газовой фазы плазмы следует учитывать лишь те компоненты, которые обеспечивают наименьшее из всех возможных значение соответствующей характеристической функции.

Процедура такого расчета состоит из элементарных стадий, причем количество последних пропорционально числу комбинаций, которые могут быть составлены из всех компонентов, существующих в конденсированном состоянии при данной температуре. Избегать такого трудоемкого анализа можно, заменив условия (5.4), (5.5) уравнением вида

$$N_{i'} = C_{i'}^2, \quad (5.6)$$

где $C_{i'}$ — действительные числа. Уравнение (5.6) в дальнейшем следует учесть при записи граничных условий, определяющих область изменения чисел молей конденсированных компонентов.

Теперь в каждом из перечисленных случаев (см. табл. 5.1) для получения системы уравнений химического равновесия необходимо проварьировать соответствующую характеристическую функцию при наложении конкретных граничных условий.

Рассмотрим это на одном из примеров. Наиболее часто встречающимся случаем термодинамического анализа является расчет равновесных систем при заданных T , $H_{\text{в}}$ и P . Наиболее удобным для плазмохимических процессов является случай расчета при заданной энтальпии системы $H_{\text{в}}$ и давлении P , поскольку из решения может быть получена среднemasовая температура (в плазмохимических процессах температура изменяется от 2000 до 6000 К). Интервал изменения величины давления P определяется технологическими особенностями установки.

Рассмотрим случай, когда заданы $H_{\text{в}}$ и P . Исходное значение $H_{\text{в}}$ может быть рассчитано по формуле

$$H_{\text{в}} = \sum_{i=1}^n g_i H_{\text{в}i}, \quad (5.7)$$

где g_i — доля i -го исходного вещества в системе; $H_{\text{в}i}$ — энтальпия этого вещества при температуре его поступления в реактор.

Согласно данным табл. 5.1 для отыскания равновесного состава при заданных H_{ii} и P необходимо проварьировать энтропию. В силу аддитивности термодинамических функций энтропия может быть записана в виде

$$S = \sum_{i=1}^k N_i [S_i^0 - R \ln (RTN_i/V)] + \sum_{i=1}^l N_i S_i^0, \quad (5.8)$$

где S_i^0 — энтропия при стандартных условиях.

Выражение (5.8) записано в предположении, что конденсированные компоненты не образуют твердых растворов друг с другом и с компонентами газовой фазы. Давлением броуновского движения и объемом конденсированных частиц можно пренебречь. Границу раздела фаз будем считать плоской, поэтому энергию поверхностного натяжения и ее вклад в термодинамические функции также можно не учитывать.

Обычно термодинамические расчеты проводятся либо в предположении о возможности существования «чистых» конденсированных фаз (как в данном случае), либо в предположении, что компоненты системы образуют твердые растворы [в последнем случае при записи выражения (5.8) для энтропии необходимо учесть активности веществ].

Таким образом, при термодинамическом анализе сложных гетерогенных систем при отсутствии априорной информации необходимо рассмотреть два предельных случая. Очевидно, что провести такой абсолютно полный термодинамический анализ, который основан на определении истинного экстремума термодинамических функций, для практически важных систем, состоящих из нескольких десятков компонентов, становится очень трудно, и его реализуют только с помощью ЭВМ.

Итак, будем искать экстремум функции S при наложении граничных условий (5.1)—(5.3), (5.6) и условия постоянства энтальпии, которое можно записать в следующем виде:

$$H_{ii} = \sum_{i=1}^k N_i H_{ii} + \sum_{i=1}^l N_i H_{ii}. \quad (5.9)$$

Для отыскания экстремума функции (5.9) воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Составив функцию Лагранжа и вычислив частные производные по всем независимым переменным, после несложных преобразований можно получить уравнение для конденсированного компонента в виде

$$N_{i'} \left(G_{ii'}^* + \sum_{j=1}^m n_{ji'} \lambda_j \right) = 0, \quad (5.10)$$

где $(S_i^0 - H_{ii}^0/T) = -G_{ii}^0/T = G_{ii}^*$ — приведенная функция Гиббса, а λ_j — неопределенные множители Лагранжа.

Рассмотрим уравнение (5.10) подробнее. Введем следующие обозначения:

$$G_{ii'}^* = \sum_{j=1}^m n_{ji'} \lambda_j + \varphi_{i'}, \quad \text{тогда } N_{i'} \varphi_{i'} = 0. \quad (5.11)$$

Учитывая, что при $\varphi = 0$ уравнению (5.11) удовлетворяет любое значение $N_{i'}$, можно допустить, что

$$N_{i'} (\varphi_{i'} = 0) = a. \quad (5.12)$$

Подставляя (5.12) в уравнение (5.10), нетрудно получить выражение, связывающее между собой $N_{i'}$ и $\varphi_{i'}$:

$$N_{i'} = a - aA\varphi_{i'}, \quad (5.13)$$

где $A = \text{const} > 0$. Выражение (5.13) является хорошим приближением к уравнению (5.10) только при малых значениях функции $\varphi_{i'}$. Действительно, при $\varphi_{i'} \rightarrow \infty$ из (5.13) следует, что $N_{i'} \rightarrow -\infty$, а из (5.10) при том же условии следует, что $N_{i'} \rightarrow 0$. В то же время при малых значениях $\varphi_{i'}$ вместо уравнения (5.10) при расчете можно использовать уравнение (5.13), причем правую часть (5.13) можно считать суммой первых двух членов разложения $N_{i'}$ по степеням $\varphi_{i'}$.

Более приемлемой, чем (5.13), является функция

$$N_{i'} = a \exp(-A\varphi_{i'}), \quad (5.14)$$

для которой при $\varphi_{i'} \rightarrow \infty$, $N_{i'} \rightarrow 0$. Таким образом, вместо уравнения (5.10) будем использовать приближенное уравнение

$$N_{i'} \approx a \exp \left[-A \left(G_{ni'}^* + \sum_{j=1}^m n_{ji'} \lambda_j \right) \right]. \quad (5.15)$$

Определим, какую погрешность внесет такое допущение при расчете, например, давления насыщенного пара. Пусть некоторый компонент присутствует как в газообразном, так и в конденсированном состояниях, т. е.

$$\sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j = \sum_{j=1}^m n_{ji'} \lambda_{j'}.$$

где $n_i = 0$, $N_{i'} \neq 0$. Тогда, используя (5.10), получаем

$$G_{ni'}^* + \sum_{j=1}^m n_{ji'} \lambda_j = 0. \quad (5.16)$$

Для газообразного компонента будем иметь

$$G_{ni}^* - R \ln P_i + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j = 0. \quad (5.17)$$

Вычитая (5.16) из (5.17), получаем

$$\ln P_i = (G_{ni}^* - G_{ni'}^*)/R, \text{ так как } P_i = RTN_i/V.$$

Отсюда ясно, что в данном случае $P_i = P_{i_{\text{нас}}}$, т. е.

$$\ln P_{i_{\text{нас}}} = (G_{ni}^* - G_{ni'}^*)/R. \quad (5.18)$$

Преобразуя (5.15), получаем

$$G_{ni'}^* + \sum_{j=1}^m n_{ji'} \lambda_j = -\frac{1}{A} \ln(N_{i'}/a). \quad (5.19)$$

Вычитая (5.19) из (5.17), получаем

$$\ln \tilde{P}_{i_{\text{нас}}} = \ln P_i - \frac{1}{AR} \ln(N_{i'}/a),$$

откуда

$$(\bar{P}_{i_{\text{нас}}} - P_{i_{\text{нас}}})/P_{i_{\text{нас}}} = (N_i/a)^{-1/AR} - 1. \quad (5.20)$$

Считая, что константа A достаточно велика, и разлагая правую часть (5.20) в ряд по степеням малой величины $1/AR$, получим, ограничиваясь линейными членами разложения

$$\left| \frac{P_{i_{\text{нас}}}}{P_{i_{\text{нас}}}} \right| = \frac{1}{AR} \ln(N_i/a). \quad (5.21)$$

Из (5.21) видно, что при выборе достаточно большого значения произвольной константы A относительная ошибка при расчете давления насыщенного пара может быть сделана достаточно малой (на практике обычно AR выбирают равной 10^3-10^4).

Если в (5.15) подставить $a = V/RT$ и умножить обе части (5.15) на AR , то получим

$$AR G_{ni}^* - R \ln(RTN_i/V) + \sum_{j=1}^m AR n_{ji} \lambda_j = 0. \quad (5.22)$$

Сравнивая (5.22) с (5.17), легко заметить, что уравнение (5.22) относится к некоторому газообразному компоненту, состоящему из «больших молекул» (в каждой по AR частиц исходного вещества).

Ясно, что чем большее число исходных молекул составляет «большую молекулу», тем меньше величина парциального давления такого «газа» и тем ближе, следовательно, его свойства к свойствам конденсата.

Итак, выйдем теперь окончательно систему уравнений, определяющих равновесный состав системы при заданных энthalпии H_{II} и давлении P :

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } G_{ni}^* - R \ln(RTN_i/V) + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j + n_i \lambda_i &= 0; \\ \text{б) } N_i - a \exp \left[-A \left(G_{ni}^* + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j \right) \right] &= 0; \\ \text{в) } -[\lambda_j] + \sum_{i=1}^k n_{ji} N_i + \sum_{i=1}^l n_{ji} N_i &= 0; \\ \text{г) } \sum_{i=1}^k n_{ii} N_i &= 0; \\ \text{д) } PV - RT \sum_{i=1}^k N_i &= 0; \\ \text{е) } -H_{II} + \sum_{i=1}^k N_i H_{ni} + \sum_{i=1}^l N_i H_{ni} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.23)$$

Повторяя проведенные выше выкладки для других случаев задания определяющих параметров системы (см. табл. 5.1), приходим к системам уравнений, аналогичным (5.23), за исключением последнего уравнения, записанного для задаваемого параметра. Чтобы сделать запись системы уравнений (5.23) универсальной,

дополним систему уравнениями $S = \text{const}$, $U_{\Pi} = \text{const}$, $F_{\Pi} = \text{const}$, $G_{\Pi} = \text{const}$. Таким образом, получим обобщенную систему уравнений, пригодную для определения равновесного состава системы, состояние которой задается любой парой параметров:

$$\begin{aligned}
 G_{\Pi i}^* - R \ln (RTN_i/V) + \sum_{j=1}^m n_{ji}\lambda_j + n_i\lambda_i &= 0; \\
 N_{i'} - a \exp \left[-A \left(G_{\Pi i}^* + \sum_{j=1}^m n_{ji}\lambda_j \right) \right] &= 0; \quad (i' = 1, 2, \dots, l); \\
 -[\Delta_j] + \sum_{i=1}^k n_{ji}N_i + \sum_{i'=1}^l n_{ji'} &= 0; \quad (j = 1, 2, \dots, m); \\
 \sum_{i=1}^k n_{ii}N_i &= 0; \\
 PV - RT \sum_{i=1}^k N_i &= 0; \\
 -S + \sum_{i=1}^k N_i (S_i^0 - R \ln (RTN_i/V)) + \sum_{i'=1}^l N_{i'} S_{i'}^0 &= 0; \\
 -U_{\Pi} + \sum_{i=1}^k N_i U_{\Pi i} + \sum_{i'=1}^l N_{i'} U_{\Pi i'} &= 0; \\
 -H_{\Pi} + \sum_{i=1}^k N_i H_{\Pi i} + \sum_{i'=1}^l N_{i'} H_{\Pi i'} &= 0; \\
 \frac{F_{\Pi}}{T} + \sum_{i=1}^k N_i (F_{\Pi i}^* - R \ln (RTN_i/V)) + \sum_{i'=1}^l N_{i'} F_{\Pi i'}^* &= 0; \\
 \frac{G_{\Pi}}{T} + \sum_{i=1}^k N_i \left(G_{\Pi i}^* - R \ln \left(\frac{RTN_i}{V} \right) \right) + \sum_{i'=1}^l N_{i'} G_{\Pi i'}^* &= 0.
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

Полученная система уравнений является симметричной и универсальной по форме записи. Действительно, увеличение числа и разнородностей элементов, а также составленных из них компонентов не приводит к изменению вида уравнений (5.24) (возрастает только количество уравнений в системе).

Следует отметить, что подобная форма записи уравнений химического равновесия позволяет учитывать любые компоненты системы независимо от того, являются ли они исходными, конечными или промежуточными, так как понятие реакции здесь не используется.

Решение системы (5.24) упрощается, если из первых двух уравнений в явном виде выразить числа молей компонентов N_i и $N_{i'}$ через другие неизвестные. Сокращенную таким образом систему уравнений решают численно с помощью ЭВМ, при этом удобно ввести новые переменные

$$x_i = \ln N_i, \quad x_{i'} = \ln N_{i'}.$$

5.5. ВТОРОЙ ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Введем в рассмотрение новую переменную U_j ($j=1, 2, \dots, m$), представляющую собой энергию, вносимую j -м атомом в энергетическую систему. Значения U_j являются допустимыми, если энергия компонента, равная сумме энергий отдельных атомов, образующих данный компонент, не превышает его свободной энергии Гиббса:

$$\sum_{j=1}^m n_{ji} U_j \leq G_{ni}^0 + RT \ln (RT N_i / V). \quad (5.25)$$

Из этого вытекает второй вариационный принцип химической термодинамики, который может быть сформулирован следующим образом: из всех допустимых значений величин энергии U_j те из них, которые максимизируют суммарный вклад отдельных атомов U_j^0

в систему, соответствуют равновесным значениям. Тогда для системы, находящейся в равновесных условиях, можно записать уравнение

$$\sum_{j=1}^m [\varepsilon_{lj}] U_j^0 = \sum_{i=1}^k N_i [G_{ni}^0 + RT \ln (RT N_i / V)] + \sum_{i'=1}^l N_{i'} G_{ni'}^0, \quad (5.26)$$

которое с учетом (5.2), (5.3) и (5.25) можно свести к системе уравнений вида

$$-\sum_{j=1}^m n_{ji} U_j^0 = G_{ni}^* - R \ln (RT N_i / V), \quad i = 1, 2, \dots, k; \quad (5.27)$$

$$-\sum_{j=1}^m n_{ji'} U_j^0 = G_{ni'}^*, \quad i' = 1, 2, \dots, l. \quad (5.28)$$

Для модели «больших молекул» уравнения (5.28) имеют вид:

$$-AR \sum_{j=1}^m n_{ji'} U_j^0 = AR G_{ni'}^* - R \ln (RT N_{i'} / V). \quad (5.29)$$

Кроме выражений типа (5.27) и (5.29) в систему необходимо включить m уравнений вида (5.13).

Используя уравнения (5.27) и (5.29), можно записать выражения для N_i и $N_{i'}$ через другие неизвестные, а затем, подставив их в оставшиеся уравнения, решать систему относительно U_j .

Одним из следствий первого и второго вариационных принципов химической термодинамики является закон действия масс*, который был впервые сформулирован Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Уравнение закона действия масс

* Метод термодинамического анализа сложных гетерогенных систем, основанный на использовании закона действия масс, подробно рассмотрен в гл. 2 в приложении к процессам химического транспорта металлов.

можно записать в следующем виде:

$$\prod_i P_i^{v_i} = K_p(T), \quad (5.30)$$

где $\prod_i P_i^{v_i}$ — дробь, в числителе которой стоят произведения парциальных давлений конечных продуктов реакции, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе — парциальные давления исходных продуктов; $K_p(T)$ — константа химического равновесия, зависящая только от температуры. K_p непосредственно вычисляется через свободные энергии Гиббса участвующих в реакции индивидуальных веществ:

$$K_p(T) = \exp \left[- (1/RT) \sum_{i=1}^n v_i G_{ii} \right]. \quad (5.31)$$

Таким образом, имеем еще ряд уравнений химического равновесия, в основе которых лежит закон действующих масс.

В систему уравнений, решение которой определяет равновесный состав $k+l$ химически реагирующих компонентов, в данном случае входят:

1) $p = k+l - m$ уравнений закона действующих масс (m — число независимых компонентов), каждое из которых имеет вид (5.30). При наличии в системе конденсированных компонентов их парциальные давления принимаются равными давлениям насыщенных паров этих веществ. Величины этих давлений могут быть найдены из условия равенства химических потенциалов компонента, находящегося как в газообразном, так и в твердом состояниях;

2) m уравнений сохранения вещества типа (5.13);

3) уравнение закона сохранения заряда изолированной системы (5.2);

4) уравнение нормировки (5.3).

В итоге для определения неизвестных имеется $k+l+2$ уравнений (5.30), (5.13), (5.2) и (5.3).

Полученная система уравнений имеет единственное решение, которое при заданном начальном составе системы определяется только температурой и давлением (или двумя другими параметрами).

В настоящее время метод определения равновесного состава, использующий закон действующих масс (метод констант равновесия), хорошо разработан и находит широкое применение в практике термодинамических расчетов.

Однако, несмотря на широкую распространенность, этот метод приводит к ряду дополнительных трудностей, так как дополнительно использует понятия химических реакций, их тепловых эффектов, констант равновесия химических реакций и т. п.

Этого можно избежать, если использовать экстремальные свойства характеристических функций (см. табл. 5.1). Следует отметить, что экспериментальное определение величин $K_p(T)$ связано с большими трудностями, поэтому их находят расчетным путем исходя из данных о термодинамических потенциалах участвующих в реакции веществ. Теоретическое определение $K_p(T)$ также связано с большими трудностями. Действительно, методами статистической термодинамики с использованием спектроскопических данных по энергетическим состояниям индивидуальных компонентов можно определить сначала значения термодинамических функций (S_i^0 , U_i , H_i , F_i^0 , G_i^0), а только затем величины констант равновесия.

Естественно, что метод, основанный на первичной информации и не прибегающий к дополнительным вычислениям, представляется более перспективным.

Кроме того, в случаях расчета с заданными функциями, такими, как S , U , H , I , G , требуются сведения также и о термодинамических свойствах индивидуальных веществ. Поэтому с математической точки зрения метод, основанный на первом вариационном принципе, обладает еще одним существенным преимуществом по сравнению с методом, основанным на использовании закона действующих масс.

Если записать выражения константы равновесия любой реакции через парциальные давления атомарных компонентов, то это приведет к уравнениям типа (5.30). Однако при расчете состава при низких температурах такая запись не позволяет получить решение из-за того, что числа молей некоторых атомарных компонентов заведомо равны нулю.

Следует отметить, что при термодинамическом анализе сильно ионизированной плазмы необходимо учитывать также силы кулоновского взаимодействия, эффекты образования растворов и различного рода межмолекулярные взаимодействия, которые не учитываются при записи уравнений закона действия масс. Это обстоятельство говорит также в пользу метода, основанного на первом и втором вариационных принципах химической термодинамики.

Трансцендентные уравнения химического равновесия не могут быть решены аналитически, поэтому на практике используются различные приближенные методы, реализуемые с помощью ЭВМ.

Основы большинства из этих методов подробно рассмотрены в работах Ваничева, Зельдовича, Глушко, Якайтиса и Болчарского. Наиболее распространенными из них являются метод исключения неизвестных, метод проб и ошибок, метод итераций. Методом, в определенном смысле обобщающим перечисленные выше, является ступенчатый расчет равновесия. Основным его достоинством является хорошая сходимость.

Однако для систем с большим числом уравнений алгоритм решения усложняется, что приводит к большим затратам машинного времени, особенно при иррациональном выборе исходного приближения.

Следующая группа методов основана на сведении с помощью специального преобразования системы уравнений химического равновесия к системе обыкновенных дифференциальных уравнений с последующим их численным интегрированием.

Из методов интегрирования можно выделить интегрирование по параметру и так называемый «кинетический». Основным их недостатком является накопление ошибок в процессе решения, причем эти ошибки не устраняются и на некотором этапе расчета могут быть недопустимо большими.

Кроме того, для получения точных решений требуется удачно выбрать начальные приближения.

Наиболее удобным и эффективным для применения на ЭВМ является метод Ньютона--Рафсона, что подтверждается многочисленными работами разных авторов.

Наконец, известен еще один метод -- Бокса-Уилсона (планирование эксперимента с последующим «восхождением» по градиенту), но он не может быть использован без определения констант равновесия реакций, протекающих при данных условиях, что весьма ограничивает его применимость. Поэтому, хотя

метод Бокса—Уилсона обладает хорошей сходимостью, целесообразно использовать его только в сочетании с методом Ньютона—Рафсона.

Как видно из уравнений системы (5.24), для определения равновесного состава помимо заданных параметров необходимо знать начальный состав, выраженный через $\{\varepsilon_j\}$, и термодинамические характеристики индивидуальных веществ S_i^0 и H_i^0 . Остальные термодинамические потенциалы могут быть вычислены по соотношениям

$$U_i^0 = H_i^0 - RT; \quad (5.32)$$

$$F_i^0 = U_i^0 - TS_i^0; \quad (5.33)$$

$$G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0. \quad (5.34)$$

Исходный состав определяется из соотношения

$$[\varepsilon_j] = (Y_{\varepsilon_j} / A_j) g_j, \quad (5.35)$$

где $g_j = Y_{\varepsilon_j} / Y_{\text{сист}}$ — доля j -го элемента (атома) в единице массы системы; Y_{ε_j} — атомная масса элемента.

К доступным в настоящее время сведениям о свойствах индивидуальных веществ относится лишь абсолютное значение энтропии (согласно теореме Нернста $S_{T=0} = 0$). Однако хотя абсолютное значение энтальпии неизвестно, оказалось, что для термодинамических расчетов достаточно определить лишь изменение энтальпии с изменением температуры $\Delta H = H_T^0 - H_{T_0}^0$, а также изменение энтальпии в результате протекания химической реакции, т. е. ΔH_{iT}^0 .

Таким образом, вместо абсолютных значений энтальпии будем использовать ее относительные значения (относительно условного начала отсчета). В современной литературе для выбора начала отсчета энтальпий индивидуальных компонентов, так же как и для определения теплот их образования, обычно принимается, что энтальпия условно выбранных независимых индивидуальных компонентов в стандартном состоянии при температуре $T_0 = 298$ К равна нулю. В качестве стандартного состояния чистого твердого или жидкого компонента выбирается реальное состояние термодинамически равновесной модификации при температуре 298 К и давлении 10^5 Па.

Стандартным состоянием чистого газообразного компонента при температуре 298 К считается гипотетическое состояние, в котором летучесть равна 10^5 Па, а энтальпия равна энтальпии реального газа при $P \rightarrow 0$.

Тогда вместо абсолютной энтальпии H_{Ti}^0 вводится новая величина ΔH_{Ti}^0 , которую называют полной энтальпией. Определяется эта величина соотношением

$$\Delta H_{Ti}^0 = \Delta H_{f298}^0 + H_T^0 - H_{298}^0, \quad (5.36)$$

где H_T^0 и H_{298}^0 — энтальпии элемента при температурах соответственно T и 298 К; ΔH_{f298}^0 — теплота образования вещества из элементов при $T = 298$ К и $P = 10^5$ Па.

Определение термодинамических параметров индивидуальных компонентов является сложной проблемой, решению которой служат многочисленные экспериментальные и теоретические исследования.

5.6. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПЛАЗМЕ

Главным результатом термодинамического расчета является определение состава химически реагирующей системы (при транспорте в плазме — состава «газового электролита»), выраженного через числа молей компонентов N_i или парциальные давления P_i , которые связаны друг с другом уравнением Клапейрона—Менделеева:

$$N_i = (V/RT) P_i, \quad (5.37)$$

или

$$N_i = \left(P / \sum_{i=1}^k N_i \right) P_i. \quad (5.38)$$

Определение равновесного состава смеси позволяет изучить термодинамические и теплофизические свойства системы, а также выбрать оптимальные значения параметров для процессов получения металлов в плазме. Термодинамические функции системы могут быть вычислены по следующим соотношениям:

суммарное число молей компонентов в системе

$$N = \sum_{i=1}^k N_i + \sum_{i'=1}^l N_{i'}; \quad (5.39)$$

внутренняя энергия системы

$$U_{\Pi} = \sum_{i=1}^k N_i U_{ni} + \sum_{i'=1}^l N_{i'} U_{ni'}; \quad (5.40)$$

полная энтальпия системы

$$\Delta H_{\Pi} = \sum_{i=1}^k N_i H_{ni} + \sum_{i'=1}^l N_{i'} H_{ni'}; \quad (5.41)$$

свободная энергия Гельмгольца системы

$$F_{\Pi} = \sum_{i=1}^k N_i [F_{ni}^0 + RT \ln (RTN_i/V)] + \sum_{i'=1}^l N_{i'} F_{ni'}^0; \quad (5.42)$$

свободная энергия Гиббса системы

$$\Delta G_{\Pi} = \sum_{i=1}^k N_i [G_{ni}^0 + RT \ln (RTN_i/V)] + \sum_{i'=1}^l N_{i'} G_{ni'}^0; \quad (5.43)$$

универсальная газовая постоянная для смеси произвольного объема

$$R_{\Sigma} = (1 - z) R \sum_{i=1}^k N_i, \quad (5.44)$$

где z — доля сконденсированных компонентов в системе.

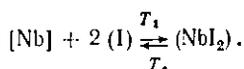
Ожидаемые скорости осаждения металлов в плазме могут быть определены, исходя из результатов термодинамического анализа по уравнениям, полученным нами в гл. 2 для методов пиролиза в потоке, водородного восстановления и химических транспортных реакций. Конечно, точность таких расчетов невысока, так как при выводе основных кинетических уравнений не учитывалось влияние электростатических сил на скорости массопереноса, поэтому заведомо получим завышенное или заниженное значения скоростей осаждения. Однако такая методика очень часто используется для оценочных расчетов при разработке практически важных систем. Более общие уравнения, описывающие процессы получения металлов методами плазменной металлургии, пока еще не получены.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ *

1. Определить равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам—хлор при суммарном давлении 10^2 Па в интервале температур 500—2000 К.

2. Определить равновесный состав газовой фазы в системе молибден—хлор при суммарном давлении 10 Па в интервале температур 500—2000 К.

3. При протекании процесса химического транспорта ниобия в системе ниобий—иод основной реакцией согласно термодинамическим расчетам считают



Определить значения параметров проведения процесса, если суммарное давление в системе 10^3 Па.

4. Как изменится равновесный состав газовой фазы в системе Ta—I, если температура испарителя возрастает от 40 до 80 °С? В испаритель загружен кристаллический иод.

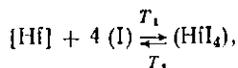
5. При каких режимах возможен химический транспорт олова в системе Sn—I в высокотемпературной области в низкотемпературную?

6. Определить основные реакции, протекающие в зонах сырья и подложки при химическом транспорте циркония в системе Zr—I, если суммарное давление, температура сырья и температура зоны осаждения равны 10^2 Па, 320 и 1400 °С соответственно.

7. Возможно ли получение галлия из системы Ga—I методом химических транспортных реакций?

8. Определить скорость осаждения вольфрама на проволоку диаметром 1 мм в аппарате диаметром 60 мм при температурах сырья и подложки 800 и 1600 °С соответственно, если в испаритель загружен гексахлорид вольфрама. Температура испарителя равна 170 °С.

9. При какой температуре подложки скорость осаждения гафния равна 12 мкм/мин, если известно, что основной реакцией в системе является реакция



а температура сырья равна 360 °С? В испарителе находится твердый тетраидрид гафния при температуре 280 °С. Диаметры нити-подложки и реакционного аппарата равны 1 мм и 40 мм соответственно.

* Для решения предлагаемых задач необходимо использовать термодинамические данные, приведенные в литературе, например: М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы. М.: Химия, 1968.

10. В каком режиме протекает процесс химического транспорта ванадия в системе ванадий—под при суммарном давлении 5 Па, если температуры сырья и подложки равны 750 и 1250 °С, а процесс переноса реализуется в аппарате типа запаянной ампулы? Расстояние между зонами сырья и осаждения равно 6 см.

11. Процесс химического транспорта циркония протекает в молекулярном режиме, причем средняя температура газа в аппарате равна 900 К, а скорость осаждения металла на раскаленную проволоку достигает 12 мкм/мин. Определить температуру испарителя при загрузке в него тетраоксида циркония, если вероятность диссоциации ZrO_2 в данных условиях равна 0,836.

12. В каком режиме протекает процесс химического транспорта тантала в системе Ta—I при суммарном давлении $4 \cdot 10^3$ Па, если температуры зон синтеза и осаждения равны 690 и 1450 К, а процесс транспорта реализуется в аппарате псевдозамкнутого типа с коаксиальным расположением сырья? Диаметры реактора и пито-подложки принять равными 60 мм и 1 мм соответственно.

13. Рассчитать равновесный состав газовой фазы и скорость осаждения титана на проволоку диаметром 1 мм в аппарате диаметром 70 мм в интервале температур 500—2000 К при температурах испарителя 400—520 К, если в испаритель загружен тетраоксид титана. Температуры испарителя и сырьевого металла менять через 10 и 100 К соответственно. Построить графики зависимости скорости осаждения титана от температур испарителя, сырья и подложки.

14. Определить равновесный состав газовой фазы в системе хром—водород при суммарном давлении $2 \cdot 10^3$ Па в интервале температур 600—2000 К.

15. Возможно ли получение ниобия химическим транспортом в системе Nb—I из высокотемпературной зоны в низкотемпературную?

16. Проанализировать процесс переноса примесей Al, Si и Fe при химическом транспорте в системе молибден—хлор.

17. Проанализировать процесс химического транспорта молибдена в системе Mo—Cl, если в исходном металле содержится 1 % иттрия.

18. Определить значения оптимальных технологических параметров с точки зрения получения олова высокой степени чистоты по примесям внедрения методом химических транспортных реакций в системе Sn—I.

19. Описать процесс переноса примеси гафния при химическом транспорте циркония в системе Zr—I.

20. Проанализировать процесс химического транспорта ниобия в системе Nb—Cl, если в испаритель загружается гексахлорид вольфрама.

21. Проанализировать процесс химического транспорта тантала в системе Ta—Cl, если в испаритель загружается пентахлорид молибдена.

22. Определить значения энтальпии и энтропии образования тетрахлорида вольфрама при стандартных условиях из экспериментальных данных, представленных на рис. 2.12. Энтальпии и энтропии образования (WCl_4) , $[W]$ и (Cl) считать известными.

23. Определить константы А и В в уравнении закона действия масс для реакции диссоциации тетраоксида циркония из экспериментальных данных, представленных на рис. 2.14. Энтальпии и энтропии образования (I) , $[Zr]$ и (ZrO_2) считать известными.

24. Рассчитать кривую нулевого роста в системе Ni—I при температуре сырья 630 К. Сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными (см. рис. 2.14).

25. Построить график зависимости скорости осаждения германия из смеси его подидов в аппарате ван Аркеля и де Бура от температуры сырья с учетом неравновесности процесса химического транспорта, если температура подложки равна 960°C , а суммарное давление в системе достигает 10^3 Па. Диаметры нити-подложки и реактора равны 1 и 40 мм соответственно.

26. Записать систему трансцендентных уравнений для расчета пересыщенный с учетом двух гетерогенных реакций, протекающих при химическом транспорте металлов.

27. Определить скорость осаждения тапала в системе Ta-I с учетом неравновесности при температурах испарителя 60°C , сырья 650°C и подложки 1300°C , если процесс транспорта реализуется в аппарате с несевдозамкнутым объемом диаметром 60 мм (диаметр подложки 10 мм, в испаритель загружен молекулярный вод).

28. Оценить вклад термодиффузионного потока в суммарный при химическом транспорте циркония в системе Zr-I при температурах испарителя 510 К, сырья 620 К и подложки 1700 К. В испаритель загружен ZrI_2 .

29. Определить константы А и В в уравнении закона действия масс для реакции диссоциации тетраоксида вольфрама из экспериментальных данных по кинетике осаждения (см. рис. 2.12).

30. Построить график зависимости скорости осаждения ванадия от температуры зоны подложки для системы ванадий-вод, если известно, что процесс химического транспорта реализуется в аппарате ван Аркеля и де Бура при температуре сырья 1100 К и суммарном давлении 10^3 Па. Диаметры нити-подложки и реактора принять равными 1 мм и 65 мм соответственно. Провести расчеты в квазиравновесном приближении и с учетом неравновесности процесса транспорта.

31. Полученные экспериментально в процессе пиролиза карбонила кривые зависимости скорости осаждения никеля от температуры подложки имеют экспоненциальный характер. В каком режиме протекает процесс пиролиза?

32. Проанализировать равновесный состав газовой фазы в системе никель-углерод-кислород в интервале температур 300-1500 К, если известно, что исходное давление $\text{Ni}(\text{CO})_4$ равно 30 Па.

33. Процесс пиролиза карбонила железа протекает в кинетическом режиме, причем реакция пиролиза имеет первый порядок, а константа скорости при температуре 420 К равна $0,069 \text{ с}^{-1}$. Исходное давление карбонила достигает 4000 Па. Определить энергию активации процесса и скорость осаждения железа при температуре 510 К.

34. Рассчитать равновесный состав газовой фазы в системе молибден-углерод-кислород в интервале температур 300-1300 К, если исходное давление $\text{Mo}(\text{CO})_6$ равно 2000 Па.

35. Процесс пиролиза карбонила никеля протекает в кинетическом режиме, причем реакция пиролиза имеет первый порядок, а константа скорости при температуре 420 К равна $0,155 \text{ с}^{-1}$. Исходное давление карбонила достигает 4000 Па. Определить энергию активации процесса и скорость осаждения никеля при температуре 590 К.

36. Определить скорость диффузии карбонила вольфрама к поверхности подложки при температуре последней 1100 К, если толщина пограничного слоя равна $3 \cdot 10^{-2}$ м, а давление карбонила в объемной газовой фазе 2000 Па.

37. Проанализировать процесс переноса примесей углерода и кислорода при

получении Ni методом пиролиза его карбониллов при температурах 400–900 К. Исходное давление карбонила равно 3000 Па.

38. Возможно ли образование карбидов железа на поверхности осадка в процессе осаждения металла пиролизом его карбониллов при температурах подложки 400–600 К, если исходное давление $\text{Fe}(\text{CO})_5$ равно 3500 Па?

39. Возможно ли образование оксидов железа на поверхности осадка в процессе осаждения металла пиролизом его карбониллов при температурах подложки 420–520 К, если исходное давление $\text{Fe}(\text{CO})_5$ равно 3600 Па?

40. Возможно ли образование карбидов никеля на поверхности осадка в процессе осаждения металла пиролизом его карбониллов при температурах подложки 473–673 К, если исходное давление $\text{Ni}(\text{CO})_4$ равно 4200 Па?

41. Провести термодинамический анализ процесса водородного восстановления фторидов вольфрама при суммарном давлении 10^4 Па в интервале температур 300–1800 К, если отношение величин исходных парциальных давлений WF_6 и H_2 , поступающих в реактор, равно 1; 0,5 и 0,01.

42. Рассчитать равновесный состав газовой фазы в системе иодид хлор-водород при суммарном давлении 10^5 Па для температурного интервала 300–2000 К, если отношение величин исходных парциальных давлений NiCl_2 и H_2 , поступающих в реактор, равно 0,1.

43. Чему равен коэффициент массопереноса при водородном восстановлении пентахлорида тантала, если известно, что:

1) скорость осаждения при температуре подложки 1700 К равна 400 мг/(ч·см²);

2) суммарное давление в системе - 10^{-4} Па;

3) отношение исходных парциальных давлений TaCl_5 и H_2 , поступающих в реактор, равно 0,1.

44. Рассчитать равновесный состав газовой фазы в системе иодид-фосфор хлор-водород для суммарного давления 10^5 Па при различных значениях отношении чисел грамм-атомов хлора и водорода.

45. Провести термодинамический анализ процесса водородного восстановления гексафторида молибдена при суммарном давлении 10^5 Па в интервале температур 300–1800 К, если отношение величин исходных парциальных давлений MoF_6 и H_2 равно 0,2.

46. Какова энтальпия реакции, константа равновесия которой при повышении температуры на 10 К от комнатной а) удваивается и б) уменьшается в 2 раза?

47. При определении константы равновесия была допущена ошибка в 10 %. К какой ошибке это приведет при расчете свободной энергии Гиббса?

48. Серое олово $\text{Sn}_{(г)}$ превращается в белое олово $\text{Sn}_{(б)}$, когда температура опускается ниже 13 °С. Какова функция Гиббса для реакции $\text{Sn}_{(г)} \rightarrow \text{Sn}_{(б)}$ при этой температуре?

49. Определить растворимость свинца в висмуте при 280 °С на основе того, что для свинца $T_{пл} = 327$ °С и $\Delta H_{пл, св} = 520$ Дж/моль.

50. Оценить качественно эффективность очистки лития от примесей натрия и калия дистилляционными методами, если исходное содержание последних не превышает 0,8 и 0,9 % соответственно. При каких температурах следует проводить процесс дистилляции?

51. Определить скорость испарения галлия в молекулярном режиме при температуре 1420 К. Коэффициент испарения равен 0,72.

52. Построить график зависимости скорости испарения хрома от температуры, если коэффициент Лэнгмюра равен 0,5 для температурного интервала 1173–1373 К.

53. Определить степень разделения компонентов цирконий—ниобиевого сплава (1 % Nb) при температуре 2800 К.

54. При работе ректификационной колонны степень отбора продуктов оказалась равной 0,05, а скорость орошения 123 мг/ч. Определить скорость отбора продукта.

55. Нарисовать эскиз фазовой диаграммы для системы магний—медь на основе следующей информации: $T_{пл}(Mg) = 648^\circ C$, $T_{пл}(Cu) = 1085^\circ C$; образуются два интерметаллических соединения с точками плавления $T_{пл}(MgCu_2) = 800^\circ C$, $T_{пл}(Mg_2Cu) = 580^\circ C$; эвтектики имеют состав и точки плавления соответственно 10, 33, 65 % и 690, 560, 380 °С.

56. Образец сплава Mg—Cu, содержащий 25 % магния, был получен в тигле, нагретом до 800 °С в инертной атмосфере. На основе фазовой диаграммы из задачи 55 объяснить, что будет наблюдаться, если расплав медленно охлаждать до комнатной температуры. Установить, какие фазы находятся в равновесии при каждой температуре, их составы и относительное содержание.

57. Нарисовать эскиз кривой охлаждения температура—время для плавления сплава, указанного в задаче 56.

58. Доказать геометрически, что коэффициент распределения для идеальных растворов — величина постоянная.

59. Построить график распределения примеси по длине слитка постоянного сечения после одного прохода расплавленной зоны при коэффициенте распределения больше единицы.

60. Применение 35 проходов расплавленной зоны позволило получить висмут высокой степени чистоты ($\approx 99,9995\%$). Содержание свинца в слитке оказалось равным $2 \cdot 10^{-4}\%$. Определить коэффициент распределения K_0 для свинца в висмуте, если исходное содержание примеси достигало 0,2 %.

61. Определить содержание хрома в сурьме после 5 проходов расплавленной зоны, если исходный металл содержал 0,02 % примеси хрома. Коэффициент распределения K_0 рассчитать из диаграммы состояния сурьма—хром.

62. Построить график распределения примеси по длине слитка переменного сечения после одного прохода расплавленной зоны при коэффициенте распределения меньше единицы, если зависимость объема расплавленной зоны от объема закристаллизовавшейся части может быть выражена уравнением $V_{ж} = aV^{1/2} + b$.

63. В каком интервале находятся значения эффективного коэффициента распределения? Объяснить ответ, исходя из анализа уравнения Бартона, Прима и Сликтера (4.26).

64. Вывести уравнение, позволяющее количественно оценить перенос вещества при зонной плавке, вызванный изменением объема очищаемого вещества при расплавлении (рассмотреть одномерный случай).

65. Рассчитать равновесный состав газовой фазы в системе вольфрам—хлор с учетом возможной ионизации компонентов в интервале температур 500—2300 К, если суммарное давление в реакционном объеме достигает 10^2 Па.

66. Проанализировать процесс химического транспорта хрома в тлеющем разряде для системы хром—водород, если суммарное давление равно 10 Па.

67. В каком случае положение электрического поля при проведении про-

цесса химического транспорта циркония в системе цирконий—иод приводит к снижению температуры зоны осаждения и ускорению кристаллизации?

68. Определить основные реакции, протекающие в зонах сырья и подложки при химическом транспорте циркония в тлеющем разряде для системы цирконий—иод, если суммарное давление, температура сырья и температура подложки равны 10^3 Па, 360 и 1200 °С соответственно.

69. Рассчитать равновесный состав газовой фазы для системы вольфрам—фтор—водород в тлеющем разряде, если суммарное давление достигает 10^3 Па, а отношение величин исходных парциальных давлений WF_6 и H_2 , поступающих в реакционный объем, равно 0,1.

70. В каком случае и почему следует ожидать более эффективной очистки металлов от примесей внедрения: при проведении процесса химического транспорта или при реализации этого же процесса в тлеющем разряде?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1971.
2. Бабад-Захряпин А. А., Кузнецов Г. Д. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде. М.: Атомиздат, 1975.
3. Бай Ши-и. Магнитная газодинамика и динамика плазм. Пер. с англ. М.: Мир, 1964.
4. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973.
5. Белозерский Н. А. Карбонилы металлов. М.: Metallurgizdat, 1958.
6. Беляев А. И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М.: Metallurgiya, 1971.
7. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Metallurgiya чистых металлов и элементарных полупроводников. М.: Metallurgiya, 1969.
8. Бретшнайдер Б. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. М.: Наука, 1967.
9. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1967.
10. Вигдорович В. Н., Вольнян А. Е., Курдюмов Г. М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976.
11. Вигдорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. М.: Metallurgiya, 1969.
12. Волков В. Л. Карбонильное железо. М.: Metallurgiya, 1969.
13. Вопросы теории плазмы. Сб. статей под ред. М. А. Леонтовича. М.: Атомиздат, 1963—1974, вып. 1—8.
14. Герасимов Я. И., Глазов В. М., Лазарев В. П., Жаров В. В. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 6, с. 1361.
15. Гиршфельдер Д., Кергис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
16. Глазов В. М. Введение в физическую химию. М.: Высшая школа, 1981.
17. Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б., Эпштейн С. И. — ДАН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1345.
18. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1964.
19. Грю К. Э., Иббс Т. Л. Термическая диффузия в газах. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
20. Гудман К. Рост кристаллов. Пер. с англ. М.: Мир, 1977, т. 1.
21. Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. М.: Высшая школа, 1974.

22. Девярых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974.
23. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Спицын Б. В., Спириин О. В. — В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата.: Наука, 1971, в. 2, с. 24.
24. Дьярмати Г. Неравновесная термодинамика. Пер. с венгерского. М.: Мир, 1978.
25. Дорфман В. Ф. Газофазная микрометаллургия полупроводников. М.: Металлургия, 1974.
26. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. Изд 2-е. Пер. с англ. М.: Мир, 1964.
27. Евстюхин А. И., Русаков А. А. — В кн.: Итоги науки и техники (сер. Металловедение и термическая обработка). М.: ВНИИТИ, 1980, т. 13, с. 250.
28. Евстюхин А. И., Абанин Д. Д., Шулов В. А. и др. — В кн.: Материалы атомной техники. М.: Атомиздат, 1975, с. 5.
29. Евстюхин А. И., Шулов В. А., Гаврилов И. И. — В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978, с. 111.
30. Евстюхин А. И., Шулов В. А., Леонтьев Г. А. и др. — В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978, с. 107.
31. Евстюхин А. И., Шулов В. А., Гаврилов И. И. и др. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 9, с. 2236.
32. Евстюхин А. И., Шулов В. А., Гаврилов И. И. и др. — ЖФХ, 1980, т. 54, № 4, с. 885.
33. Евстюхин А. И., Шулов В. А., Гаврилов И. И., и др. — ЖФХ, 1980, т. 54, № 5, с. 1299.
34. Евстюхин А. И., Гаврилов И. И., Шулов В. А. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1980, № 5, с. 90.
35. Евстюхин А. И., Гаврилов И. И., Шулов В. А. — В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Харьков: Изд-во ХФТИ АН УССР, 1977, с. 8.
36. Евстюхин А. И., Леонтьев Г. А., Шулов В. А. — В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Харьков: Изд-во ХФТИ АН УССР, 1977, с. 13.
37. Евстюхин А. И., Колесник И. Л. — В кн.: Диффузионное насыщение и покрытия на металлах. Киев: Наукова Думка, 1977, с. 71.
38. Евстюхин А. И., Абанин Д. Д., Шулов В. А. и др. — В кн.: Материалы атомной техники. М.: Атомиздат, 1975, с. 11.
39. Елютин В. П., Костиков В. И. Получение и физико-химические свойства высокотемпературных материалов. М.: Металлургия, 1973.
40. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. Металлургия ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1968.
41. Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Шулепов В. И. и др. Молибден в ядерной энергетике. М.: Атомиздат, 1977.
42. Емельянов В. С., Евстюхин А. И. Методы получения чистых металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
43. Ерохин А. А. Плазменно-дуговая плавка металлов и сплавов. М.: Наука, 1977.
44. Журавлев В. А. Термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1979.
45. Жуховицкий А. А., Шварцман А. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.

46. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1974.
47. Иванов В. Е., Нечипоренко Е. П., Криворучко В. М., Сагалович В. В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1974.
48. Иванов В. Е., Тихинский Г. Ф., Папиров И. И., Амоненко В. М. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1965.
49. Катрич Н. П., Пугач Г. М., Розенберг Т. Б. — В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Харьков: Наука, 1977.
50. Ковтун Г. П., Ажажа В. М. Физические методы рафинирования тугоплавких металлов. Харьков: Наука, 1978.
51. Копецкий Ч. В. — В кн.: Металлы высокой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 5.
52. Курдюмов Г. М. — В кн.: Металлы высокой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 149.
53. Леммейн Г. Г., Чернов А. А. Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
54. Металлургия в электронике. Сб. статей под ред. Б. А. Рябцева. М.: Металлургия, 1970.
55. Металлургия и металловедение чистых металлов. Сб. статей под ред. В. С. Емельянова и А. И. Евстихина. М.: Атомиздат, 1959—1989, вып. 1—14.
56. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
57. Мюнстер Л. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
58. Нашельский А. Я., Черномордик И. Ф. Современная теория и практика зонной плавки. М.: Металлургия, 1966.
59. Нецаев В. В., Маслов В. П. — Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 3, с. 533.
60. Николаев А. В., Кумок В. Н. Исследование химических равновесий. Новосибирск: Наука, 1974.
61. Нисельсон Л. А. Методы получения и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970.
62. Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высшая школа, 1980.
63. Пауэла К., Оксли Дж., Блочер Дж. Осаждение из газовой фазы. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970.
64. Парр Н. Зонная очистка и ее техника. Пер. с англ. М.: Металлургияиздат, 1963.
65. Плышевский А. И., Горбунов Н. С., Пономаренко Е. П. — В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972, с. 33.
66. Полак Л. С., Овсянников А. А., Соловецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
67. Полак Л. С. Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1977.
68. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979.
69. Поляченко О. Г. — В кн.: Общая и прикладная химия. Минск: Химия, 1969, с. 74.
70. Прохоров В. А., Воронин В. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 2, с. 500.
71. Пфанн В. Г. — В кн.: Сверхчистые металлы. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1966, с. 7.

72. Пфанн В. Г. Зонная плавка. Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
73. Ролстен Р. Иодидные металлы и иодиды металлов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968.
74. Романенко В. П. Управление составом полупроводниковых кристаллов. М.: Металлургия, 1976.
75. Рудик А. В. Химическая неоднородность при кристаллизации. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 2, с. 485.
76. Русин А. Д., Яковлев О. П. — Вестник МГУ, 1974, № 4, с. 427.
77. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение сплавов редких и тугоплавких металлов. М.: Наука, 1971.
78. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы редких и тугоплавких металлов и сплавов. М.: Наука, 1972.
79. Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Макаров П. В. Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1978.
80. Сажин И. П. Развитие в СССР металлургии редких и полупроводниковых материалов. М.: Цветметинформация, 1967.
81. Сандерсон Дж. Материалы искусственные и природные. — За рубежом, 1981, № 33, с. 20.
82. Смирнов Б. М. Физика слабоионизированного газа. М.: Наука, 1972.
83. Суворов А. В. Термодинамическая химия паробразного состояния. Л.: Химия, 1970.
84. Термодинамические свойства и свойства переноса газов, жидкостей и твердых тел. Сб. статей под ред. И. Н. Нигматуллина, М.: Энергия, 1964.
85. Толмасский И. С. Карбонильные ферромагнетики. М.: Металлургия, 1976.
86. Уилкинсон У. Д. Получение тугоплавких металлов. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1975.
87. Хонигман Г. Рост и форма кристаллов. Пер. с нем. М.: Мир, 1962.
88. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1975.
89. Финкельштейн Д. Н. Чистота вещества. Изд. 2-е. М.: Атомиздат, 1975.
90. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. М.: Изд-во иностран. лит., 1960.
91. Чужко Р. К., Голованов Ю. Н. — В кн.: Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата: Наука, 1971, вып. 2, с. 3.
92. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем. М.: Мир, 1963.
93. Шулов В. А., Гаврилов И. И., Коленский И. Л., Кранивка Н. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 10, с. 2506.
94. Эткинс П. Физическая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1980, т. 1.
95. Ягодин Г. А., Синегрибова О. А., Чекмарев А. М. Технология редких металлов в атомной технике. М.: Атомиздат, 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Чистые металлы в науке и технике	5
1.1. Применение и производство	5
1.2. Современные требования к чистоте металлов	6
1.3. Общая схема получения чистых металлов	12
Глава 2. Газофазная металлургия	15
2.1. Общая характеристика и применение	15
2.2. Метод транспортных реакций	17
Основные понятия и определения	17
Определение лимитирующей стадии процесса получения металлов методом химических транспортных реакций	20
Кинетический анализ транспортных реакций	21
Термодинамический анализ транспортных реакций	33
Термодинамический анализ при исследовании механизмов переноса примесей в процессе транспорта металлов	46
Учет неравновесности химического транспорта металлов	50
2.3. Методы пиролиза и водородного восстановления	55
Пиролиз карбониллов металлов в потоке	56
Кинетический режим	58
Аппаратурное оформление метода	62
Диффузионный режим	63
Удаление примесей из карбонильных порошков	66
2.4. Восстановление летучих галогенидов металлов водородом	68
Равновесный процесс. Лимитирующая стадия — подача реагентов в зону осаждения	69
Диффузионная область	70
Кинетическая область	71
Кинетика процесса восстановления WF_6 водородом	73
Глава 3. Вакуумная металлургия	75
3.1. Общая характеристика и применение	75
3.2. Термодинамические основы процессов испарения металлов в вакууме	77
3.3. Упругости паров и скорости испарения металлов	79
3.4. Условия разделения металлов при испарении	83
3.5. Условия разделения металлов при конденсации паров	86
3.6. Ректификация металлов и их соединений	87
3.7. Основы теории ректификации	88
Глава 4. Кристаллизационные методы очистки	93
4.1. Классификация кристаллизационных процессов разделения	93
4.2. Коэффициент распределения и его связь с диаграммой состояния	94
4.3. Распределение примеси по длине слитка постоянного сечения после одного прохода расплавленной зоны	96
4.4. Распределение примеси по длине слитка постоянного сечения после нескольких проходов расплавленной зоны	99

4.5. Конечное распределение примеси по длине слитка постоянного сечения	100
4.6. Распределение примеси по длине слитка переменного сечения	103
4.7. Эффективный коэффициент распределения	105
4.8. Применение электропереноса для рафинирования металлов	106
4.9. Сочетание зонной плавки с электропереносом	109
Глава 5. Плазменные процессы в металлургии	110
5.1. Общая характеристика и применение	110
5.2. Электропроводность газов и вольт-амперные характеристики разряда	114
5.3. Особенности переноса и осаждения в плазме	117
5.4. Первый вариационный принцип химической термодинамики	119
5.5. Второй вариационный принцип химической термодинамики	126
5.6. Анализ результатов термодинамических расчетов при проведении процессов осаждения металлов в плазме	130
Задачи и упражнения	132
Список рекомендуемой литературы	138

Василий Семенович Емельянов
Александр Иванович Евстюхин
Вячеслав Александрович Шулов

**ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ,
СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ**

Редактор В. Л. Лебедев
Редактор издательства Г. Б. Казьмина
Технический редактор Л. Ф. Шкилевич
Корректор М. Г. Гулина

ИБ № 560

Сдано в набор 14.09.82. Подписано в печать 11.02.83. Т-05945.
Формат 60,7/90/16. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 9,0. Усл. кр.-отт. 9,38. Уч.-изд. л. 10,19.
Тираж 1800 экз. Заказ 1918. Цена 35 к.

Энергоатомиздат, И3114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.