

УДК 669.162.262.6

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ

А.П. Щербань

Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт"

ул. Академическая 1, г. Харьков, 61108, Украина

E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 25 марта 2011 г.

Дана характеристика эффективных – κ_B , равновесных – κ_{0B} и предельных – $\kappa_{0\lim B}$ коэффициентов распределения (КР) примесей в металлах и методы их определения. Приведено описание предложенного метода определения предельных КР примесей $\kappa_{0\lim B}$ с ничтожно низкой растворимостью их в металлах. Новый подход для определения предельных КР примесей заключается в сочетании теоретических расчетов $\kappa_{0\lim B}$ по термодинамическим параметрам и математического анализа только линии ликвидуса двойных диаграмм состояния. Приведены результаты применения предложенного метода для определения $\kappa_{0\lim B}$ в таких металлах как Cd, Zn, Te.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: металлы, примеси, рафинирование, коэффициенты распределения, направленная кристаллизация, диаграммы состояния, растворимость

THE LIMITING DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF LOW-SOLUBLE IMPURITIES IN METALS

A.P. Shcherban'

National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya st., Kharkov 61108, Ukraine

The characteristic of effective – κ_B , equilibrium – κ_{0B} and limiting impurity distribution coefficients (CD) in metals and their determination methods are given. The description of proposed determination method of the limiting CD impurities $\kappa_{0\lim B}$ which have trace solubility in metals are presented. A new determination approach of the limiting CD impurities is consist in combination of theoretical calculations of $\kappa_{0\lim B}$ with respect to thermodynamic parameters and mathematical analysis only of state diagrams liquidus curve. The application results of suggested determination method $\kappa_{0\lim B}$ in such metals like Cd, Zn and Te are reduced.

KEY WORDS: metals, impurities, refining, distribution coefficients, oriented crystallization, state diagrams, solubility

ГРАНИЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПОДІЛЕННЯ МАЛОРОЗЧИННИХ ДОМІШОК У МЕТАЛАХ

О.П. Щербань

Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"

вул. Академічна 1, м. Харків, 61108, Україна

Дана характеристика ефективних – κ_B , рівноважних – κ_{0B} і граничних – $\kappa_{0\lim B}$ коефіцієнтів розподілення (КР) домішок у металах і методи їх визначення. Приведений опис запропонованого методу визначення граничних КР домішок $\kappa_{0\lim B}$ з мізерно низькою розчинністю їх у металах. Новий підхід для визначення граничних КР домішок полягає в поєднанні теоретичних розрахунків $\kappa_{0\lim B}$ по термодинамічних параметрах і математичного аналізу тільки лінії ліквідуса подвійних діаграм стану. Приведені результати застосування запропонованого методу для визначення $\kappa_{0\lim B}$ в таких металах як Cd, Zn, Te.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: метали, домішки, рафінування, коефіцієнти розподілення, спрямована кристалізація, діаграми стану, розчинність.

Одним из способов повышения чистоты металлов является направленная кристаллизация (НК). Основными методами, реализующими процессы направленной кристаллизации, являются зонная плавка, кристаллизация из расплава по Чохральскому и направленная (горизонтальная или вертикальная) кристаллизация методом Бриджмена. Механизм очистки при НК основан на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Это различие отражает природу равновесия между жидкой и твердой фазами двойной системы растворенное вещество – растворитель.

Важным параметром, характеризующим поведение примеси при кристаллизационной очистке, является ее коэффициент распределения. По известным значениям КР можно заранее качественно оценивать эффективность процесса кристаллизационной очистки и достигаемую чистоту рафинируемого металла. Для детальных же расчетов влияния условий НК на глубокую очистку металлов и расчетов эффективности очистки в качестве исходных данных всегда используются значения КР.

В литературе по кристаллизационной очистке металлов рассматриваются следующие коэффициенты распределения:

- эффективные КР примесей κ_B , в определении которых учитывается кинетика процессов на границе раздела фаз жидкость–твердое тело при скоростях кристаллизации не равных нулю ($v \neq 0$);
- равновесные КР примесей κ_{0B} , которые определяются термодинамическими свойствами основного компонента и примеси при скорости кристаллизации равной или близкой нулю ($v \approx 0$);

– предельные КР примесей $k_{0 \text{ limB}}$, которые основываются на величине k_{0B} при экстраполяции содержания примеси на нулевую концентрацию, что характеризует область сверхчистого вещества.

МОТИВАЦИЯ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Эффективный КР примеси k_B представляет собой отношение концентрации примеси в начальной и конечной части слитка (зонная плавка, метод Бриджмена), либо отношение концентрации примеси в слитке и остатке в тигле (метод Чохральского). Величина k_B может быть больше или меньше единицы и зависит от того, повышает или понижает примесь температуру плавления растворителя. Коэффициент k_B изменяется в широком интервале от значений меньше $1 \cdot 10^{-3}$ до значений больше 10, что зависит от условий затвердевания – скорости кристаллизации и степени перемешивания жидкости. Величины k_B , определенные в разных экспериментальных методах и условиях НК, нельзя сравнивать между собой и ими нельзя оперировать в построении каких-либо зависимостей, корреляций и т.п. Значения k_B могут быть использованы только для грубой оценки поведения примесей при очистке вещества. Методы определения k_B приведены в табл. 1 [1-3].

Равновесный коэффициент распределения примеси k_{0B} равен отношению равновесных концентраций данного компонента в двух соседствующих фазах, а не концентраций вообще. Хотя на практике равновесное затвердевание редко достигается, т.к. скорость диффузии в твердом состоянии обычно мала, для оценки рафинирующего действия НК вещества фундаментальную и практическую ценность как опорный справочный материал имеют именно равновесные КР примесей k_{0B} . Расчетные методы определения k_{0B} по термодинамическим параметрам (табл. 1) зависят от типа растворимости примеси в основе [4].

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

Таблица 1

Методы определения коэффициентов распределения примесей в металлах для различных типов растворимости примеси в основе

Коэффициенты распределения	Растворимость примеси в основе	Метод определения
Эффективные коэффициенты распределения	Для всех типов растворимости	Графические методы решения экспериментально полученного распределения примеси при нормальной кристаллизации:
k_B		$C_B = k_B C_{0B} (1-g)^{k_B-1}$, (1)
		Экспериментальные методы:
	Для всех типов растворимости	- метод декантации: $k_B = C_{ТВ}/C_{Ж}$
		- экстраполяция k_B на $v_{кр} \rightarrow 0$ с использованием
Равновесные коэффициенты распределения	Неограниченная растворимость	выражения: $k_B = \frac{1}{1 + [(1/k_{0B}) - 1] e^{-v\delta/D}}$, (2)
	Ограниченная растворимость и ничтожно низкая растворимость	Термодинамический метод: $k_{0B} = \exp[\Delta H_{MB} \cdot (T_{MB} - T_{MA}) / R \cdot T_{MA} \cdot T_{MB}]$ (3)
		Расчетный метод по термодинамическим параметрам с использованием данных диаграмм состояния: $k_{0B} = 1 - \Delta H_{MA} (T_{MA} - T) / R \cdot T_{MA} \cdot T \cdot x_{LB}$, (4)
Предельные коэффициенты распределения	Неограниченная и ограниченная растворимость	Математический анализ ДС: $k_{0 \text{ limB}} = q_{LB} / q_{SB}$, (5)
		Графический метод: $lg k_{0 \text{ limB}} = lg x_{SB}^* - lg x_{LB}^*$, (6)
$k_{0 \text{ limB}}$	Ничтожно низкая растворимость	—

ПРИМЕЧАНИЕ: параметры в уравнениях (1) – (6) следующие: C_{0B} – начальная концентрация примеси в расплаве; g – доля закристаллизовавшейся жидкости; C_B – концентрация примеси в той части твердой фазе, где закристаллизовалась доля g исходной жидкости; $C_{ТВ}$, $C_{Ж}$ – концентрация примеси в твердой и жидкой фазах соответственно; v – скорость перемещения фронта кристаллизации; D_L – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; δ – толщина диффузионного слоя; ΔH_{MA} , ΔH_{MB} – энтальпии плавления основного примесного элементов, соответственно; T_{MA} , T_{MB} – температуры плавления основы и примесного элемента; R – универсальная газовая постоянная; q_{LB} , q_{SB} ; x_{LB}^* , x_{SB}^* – коэффициенты регрессии и концентрации примеси в уравнениях линий солидуса и ликвидуса диаграмм состояния.

Анализ литературных данных, сведенных в табл. 1, показывает, что в теории кристаллизационной очистки металлов по определению предельных КР примесей $k_{0\lim B}$ для примесей с ничтожно низкой растворимостью наблюдается пробел.

Целью работы является разработка расчетного метода определения предельных КР $k_{0\lim B}$ малорастворимых примесных элементов в металлах.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для расчетов $k_{0\lim B}$ в металлах с ограниченной растворимостью известен метод определения предельных КР примесей по бинарным диаграммам состояния [4-6]. В этом методе форма линий солидуса и ликвидуса ДС с достаточной точностью выражается полиномами второго порядка как функциями концентраций примесей:

$$T_S = p_{SB} \cdot x_{SB}^{*2} + q_{SB} \cdot x_{SB}^* + T_{MA}, \quad (7)$$

$$T_L = p_{LB} \cdot x_{LB}^{*2} + q_{LB} \cdot x_{LB}^* + T_{MA}. \quad (8)$$

где x_{SB}^* , x_{LB}^* - концентрации примесей в твердой и жидкой фазах в аппроксимирующих уравнениях, ат. %; p_{SB} , q_{SB} , p_{LB} , q_{LB} - коэффициенты регрессии; T_{MA} - температура плавления основного вещества.

Анализ уравнений (7) и (8), с учетом определения равновесного КР k_{0B} при изотермическом отношении концентрации примеси x_{SB}^*/x_{LB}^* и предельной концентрации примеси ($x_{L,S B}^* \rightarrow 0$), приводит к следующему выражению для определения $k_{0\lim B}$:

$$k_{0\lim B} = \frac{q_{LB}}{q_{SB}}. \quad (9)$$

Аппроксимирующие уравнения (7) и (8) позволяют осуществить графическое представление ДС в области сверхнизких концентраций примесей. Для этого используется полу- и логарифмический масштабы изображения. На рис. 1, в качестве примера, приведены бинарные диаграммы состояния двойных систем In – Bi и In – Sn в таких масштабах и определенные графическим методом значения $k_{0\lim Bi}$ и Sn в индии [7].

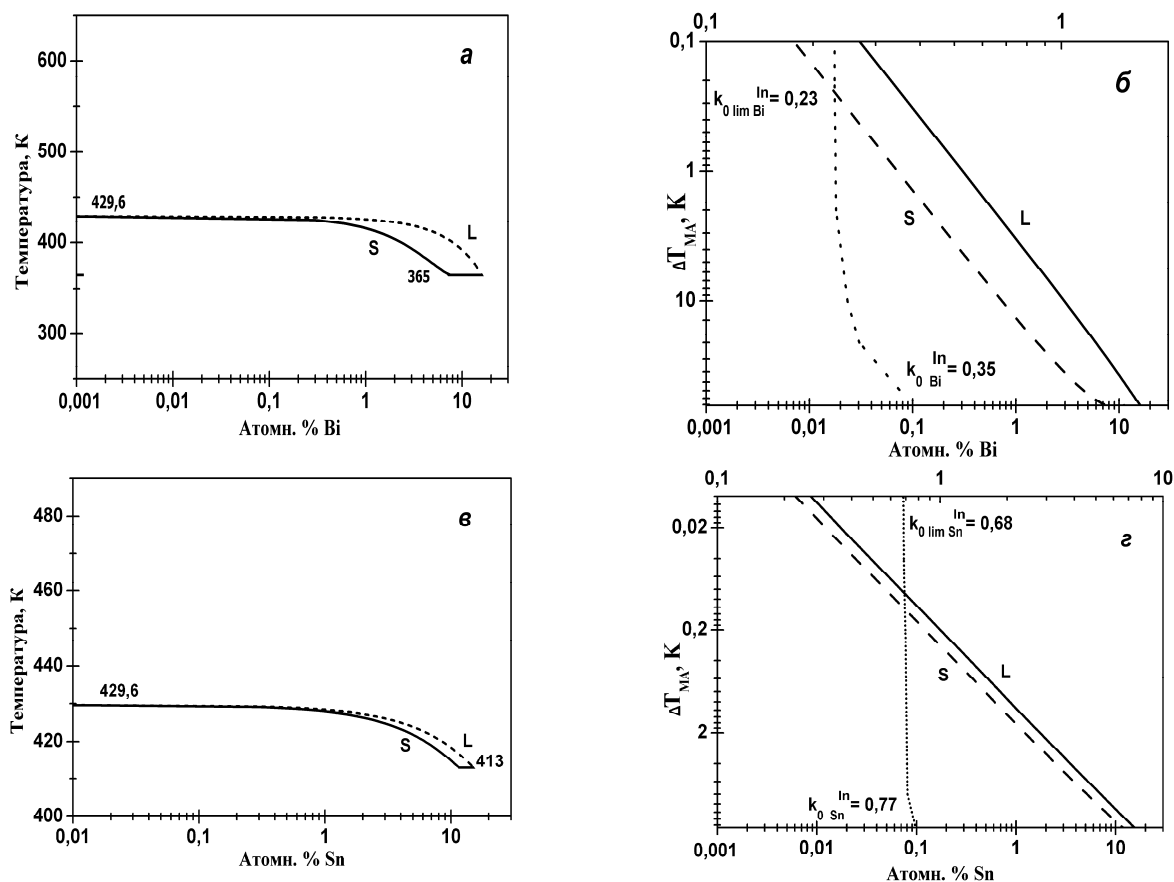


Рис. 1. Бинарные диаграммы состояния систем In – Bi, In – Sn в области низких концентраций: а, в - полулогарифмические координаты; б, г - логарифмические координаты изменения температуры от концентрации.

Графическая экстраполяция линий солидуса и ликвидуса на нулевую концентрацию примеси позволяет определить параметры (x_{LB}^* и ΔT_{MA}) достижения значений $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ (рис. 1 а,в). Такая экстраполяция также позволяет однозначно определить значения предельных КР примесей $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ в области сверхчистого вещества, которые характеризуются для каждой системы основа – примесь постоянной величиной (рис. 1 б,г). Для низких концентраций при изображении в координатах $\Delta T_{MA} = f(\lg x_{LB}^*)$ линии солидуса и ликвидуса располагаются одна от другой на расстоянии, которое представляется в виде:

$$\lg \kappa_{0 \text{ lim}B} = \lg x_{SB}^* - \lg x_{LB}^* \quad (10)$$

Выражение (10) позволяет также выполнить графическое представление зависимости коэффициента распределения примеси от концентрации и определить предельное его значение $\kappa_{0 \text{ lim}B}$.

Очевидно выше описанная методика определения $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ методом математического анализа линий солидуса и ликвидуса ограничена в своем применении типом ДС, поскольку во многих металлах растворимость элементов в твердом состоянии очень низкая (отсутствие линии солидуса в углу чистого компонента ДС). В связи с этим возникает проблема решения задачи определения $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ для систем с ничтожно малой растворимостью примесных элементов в твердом состоянии.

Поставленная задача решается предлагаемым упрощенным расчетным методом, который заключается в математическом анализе только линии ликвидуса известных ДС в предельной точке при температуре плавления чистого компонента T_{MA} , т.е. при $x_{LB}^* \rightarrow 0$ и использовании теоретических расчетов определения κ_{0B} по термодинамическим параметрам.

Используя выражение для определения κ_{0B} [7]:

$$\kappa_{0B} = 1 - \frac{\Delta H_{MA} \cdot (T_{MA} - T)}{R \cdot T_{MA} \cdot T \cdot x_{LB}}, \quad (11)$$

где T – температура отклонения от T_{MA} , ΔH_{MA} – энтальпия плавления основного компонента, R – универсальная газовая постоянная, x_{LB} – мольная доля концентрации примеси; $x_{LB} = x_{LB}^*/100$, и выражение изменения температуры от концентрации при $x_{LB}^* \rightarrow 0$ из (8)

$$\left(\frac{d\Delta T_L^*}{dx_{LB}^*} \right)_{x_{LB}^* \rightarrow 0} = -q_{LB}, \quad (12)$$

в конечном виде для определения предельных КР малорастворимых примесей $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ получено следующее выражение

$$\kappa_{0 \text{ lim}B} = 1 \pm \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2}. \quad (13)$$

Знак “+” в уравнении соответствует примесям с $\kappa_{0 \text{ lim}B} < 1$ и знак “–” берется для примесей с $\kappa_{0 \text{ lim}B} > 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученное выражение (13) применяли для расчетов $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ в кадмии, цинке и теллуре. Для расчетов использовали следующие термодинамические параметры: $R = 8,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\Delta H_{Mcd} = 6,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_{MZn} = 7,33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_{MTe} = 17,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T_{Mcd} = 594 \text{ К}$, $T_{MZn} = 693 \text{ К}$, $T_{MTe} = 723 \text{ К}$ [4]. В табл. 2 приведены значения коэффициентов регрессии для линий ликвидуса в системах Cd, Zn, Te – В и рассчитанные по (13) $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ для приведенных систем основа – примесь. Коэффициенты регрессии рассчитывали методом наименьших квадратов по взятым из ДС парам значений: $T_L(i)$, $x_L(i)$.

Необходимо отметить, что предлагаемый расчетный метод определения предельных КР может быть использован и для систем с неограниченной и ограниченной растворимостью, причем, по сравнению с известным методом определения предельных КР примесей $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ по бинарным диаграммам состояния [4–7], численные расчеты в предлагаемом подходе сокращаются в два раза, а круг систем, для которых становится возможным определение $\kappa_{0 \text{ lim}B}$, значительно расширяется. В особенности этот момент является важным для металлов, которые характеризуются низкой растворимостью большинства элементов. К таким металлам относятся Cd, Zn и Te (табл. 2).

В табл. 2 также приведены сравнительные данные по значениям предельных КР в кадмии и цинке для отдельных примесей с ограниченной растворимостью, определенные известным и предложены методом [8–10]. Наблюдается полное совпадение значений $\kappa_{0 \text{ lim}B}$, полученных разными методами. Надежность полученных значений $\kappa_{0 \text{ lim}B}$ в обоих случаях в основном определяется точностью исходных термодинамических данных и погрешностью экспериментально построенных линий солидуса и ликвидуса ДС.

Таблица 2

Значения коэффициентов регрессии в уравнениях линий ликвидуса ДС систем Cd, Zn, Te–В и расчетные предельные КР примесей $k_{0 \text{ limB}}$

Система	p_{LB}	q_{LB}	$k_{0 \text{ limB}}$	$k_{0 \text{ limB}}$ [8-10]
Cd – Pb	0,1617	-3,8333	0,19	
Cd – Tl	-0,0300	-4,4985	0,05	
Cd – Na	-0,6176	-2,0467	0,57	
Cd – Sb	-0,3080	-1,9179	0,6	
Cd – Zn	-0,0800	-3,1756	0,35	0,35
Cd – Sn	0,0440	-4,0603	0,1	0,096
Cd – Hg	-0,0584	-2,6480	0,44	0,42
Cd – Ga	0,0519	-2,7921	0,41	
Cd – Si	-29,09	177,13	38,44	
Cd – Nd	-179,03	332,74	71,32	
Cd – Ni	-1,9470	36,4484	8,7	
Cd – Mn	-22,073	168,60	36,63	
Zn – Ge	-0,0015	-3,6166	0,33	
Zn – Mg	0,0458	-4,8035	0,12	
Zn – Ga	0,1937	-4,4207	0,19	
Zn – Sn	0,1836	-5,0580	0,07	
Zn – Al	0,2875	-4,7623	0,13	0,1
Zn – Li	-0,7632	-4,2685	0,22	0,2
Te – Pb	-0,0663	-2,1943	0,12	
Te – Na	-0,2577	-2,1732	0,13	
Te – Ga	0,0379	-1,5032	0,4	
Te – Al	0,0218	-2,2306	0,08	
Te – Cu	-0,2198	-2,3722	0,05	
Te – Hg	-0,0820	-2,2243	0,11	
Te – S	-0,4108	-2,1990	0,12	
Te – In	-0,0622	-1,7590	0,3	
Te – Ge	-0,3286	-2,4402	0,02	
Te – Sb	-0,2210	-2,4389	0,03	
Te – Sn	-0,1454	-2,0745	0,17	
Te – As	-0,3774	-2,4835	0,006	

На рис. 2. представлены линии ликвидуса систем Te-Sb, Zn-Al и Cd-Zn в полу- и логарифмическом масштабах. При концентрациях примесей $x_{\text{LB}}^* < 0,1$ ат. % (рис. 2а) температура мало изменяется и стремится к температуре плавления. С учетом этого из (12) и (13) следует, что КР будут стремиться к постоянному предельному значению $k_{0 \text{ limB}}$. Значениям концентрации $x_{\text{LB}}^* < 0,1$ ат. % на линии ликвидуса соответствуют значения изменения температуры жидкой фазы $\Delta T_{\text{МА}} < 1$ К (рис. 2б).

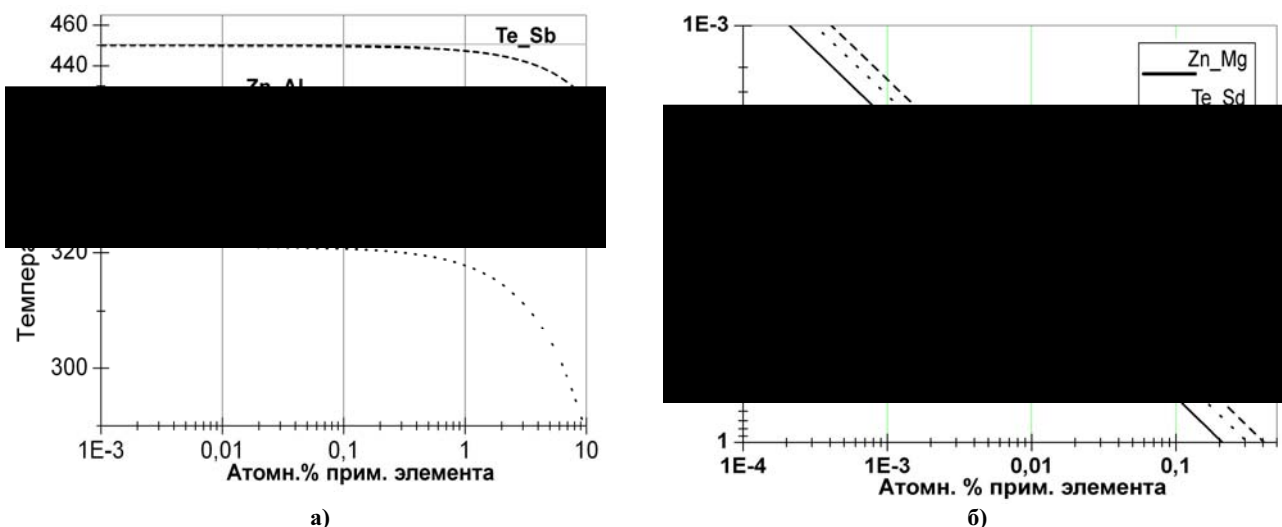


Рис. 2. Линии ликвидуса диаграмм состояния двойных систем Te-Sb, Zn-Al и Cd-Zn: а - полулогарифмические координаты; б - логарифмические координаты изменения температуры от концентрации.

Таким образом, значения $x_{LB}^* < 0,1$ ат. % и $\Delta T_{MA} < 1$ К являются параметрами достижения предельных значений коэффициентов распределения $\kappa_{0 \text{ limB}}$ малорастворимых примесей. Представление линий ликвидуса в логарифмическом масштабе (рис. 2б) позволяет также определять изменение температуры жидкого раствора в области низких концентраций примесей.

ВЫВОДЫ

Предложен упрощенный расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей $\kappa_{0 \text{ limB}}$ в металлах с ничтожно низкой растворимостью их в твердом состоянии. Метод заключается в математическом анализе только формы линии ликвидуса диаграмм состояния основа – примесь и использовании теоретических расчетов определения равновесных значений КР по термодинамическим параметрам. В результате такого подхода для определения $\kappa_{0 \text{ limB}}$ получено упрощенное выражение. Определены параметры достижения (x_{B}^* , ат. % и ΔT_{MA} , К) предельных значений КР малорастворимых примесей в Cd, Zn и Те. Представлены результаты применения предложенного метода для определения $\kappa_{0 \text{ limB}}$ в кадмии, цинке и теллуре. Полученные данные по предельным КР малорастворимых примесей в Cd, Zn и Те позволяют значительно пополнить базу данных по значениям КР примесей в этих металлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vigdorovich V.N. Ochistka metallov i poluprovodnikov kristallizacij. – М.: Metallurgija, 1969. – 296 s.
2. Nisel'son L.A., Jaroshevskij A.G. Mezhhfazovye koeficienty raspredelenija. – М.: Nauka, 1992. – 399 s.
3. Pfann V. Zonnaja plavka. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 366 s.
4. Bartel I., Buring Je., Hajn K., Kuharzh L. Kristallizacija iz rasplavov. Sprav. izd.: Per. s nem. – М.: Metallurgija, 1987. – 320 s.
5. Kuchař L., Wozniaková B., Drápala J. Segregation behaviour during the zone melting of refractory metals // Journal of Crystal Growth. – 1981. – Vol. 52. – P.359 – 366.
6. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Dacenko O.A. Raschetnyj metod opredelenija predel'nyh koeficientov raspredelenija primesej $\kappa_{0 \text{ limB}}$ pri napravlennoj kristallizacii metallov // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Ser. "Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki". – 2003. – № 5 (13). – S.3-6.
7. Dacenko O.A., Solopihin D.A., Shcherban' A.P. Modelirovanie uslovij jeffektivnoj glubokoj ochistki indija metodom napravlennoj kristallizacii // Materialy V Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoi shkoly-konferencii, 10–13 nojabrja 2008 g. Molodye uchenye – 2008, chast' 3, Moskva, MIRJeA. - S.209–212.
8. Shcherban' A.P. Rafinirovanie kadmija, cinka i tellura distilljacionnymi i kristallizacionnymi metodami. Avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.13. NNC HFTI. Har'kov, 2008. 18 s.
9. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Dacenko O.A. Opredelenie predel'nyh koeficientov raspredelenija primesej $\kappa_{0 \text{ limB}}$ v kadmii i cinke // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Ser. "Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki". – 2002. – № 1(12). – S.151 – 155.
10. Dacenko O.A., Shcherban' A.P. Raschet koeficientov raspredelenija primesej v kadmii pri kristallizacionnoj ochistke. INTERMATIC – 2006 // Materialy IV Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoi konferencii "Fundamental'nye problemy radioelektronnoho priborostroenija", 24–28 oktjabrja 2006 g., Moskva. – М.: MIRJeA, 2006, chast' 1. - S.257 260.