

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИОННОГО ЧИСЛА ПЕКЛЕ В ПРОЦЕССАХ СУБЛИМАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. А. И. Кравченко¹, *, А. И. Жуков¹

¹Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

*e-mail: alex@krawa.net

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Рассмотрена сублимация модельной системы М–Х (где М – Mg, Cr, Sm или Eu, а Х – примесь с заданной энергией активации диффузии), для которой при разных температурах полуэмпирическим методом выполнен расчет числа Пекле $Pe = wr/(\rho D)$, где D – коэффициент диффузии, w – скорость испарения вещества, ρ – плотность вещества, r – размерный фактор. Установлен сложный характер температурной зависимости $Pe(T)$. Нахождение числа Пекле при разных температурах позволяет использовать его для расчета сублимационного рафинирования вещества от примеси с заданным коэффициентом разделения и получить представление о характере температурной зависимости сублимационного рафинирования.

Ключевые слова: сублимация, рафинирование, диффузия, число Пекле

DOI: 10.31857/S0002337X21070101

ВВЕДЕНИЕ

Сублимация рассматривается как перспективный метод получения некоторых высокочистых веществ [1, 2], в связи с чем проявляется интерес к особенностям метода и к его теории.

В связи с тем, что было обращено внимание на различие значений эффективного (β) и идеального (β_i) коэффициентов разделения (отношение давления пара примеси к давлению пара основы) в испарительных методах рафинирования, возник интерес к диффузии примесей в сублимируемом материале как к одной из причин расхождения β и β_i .

В работе [3] представлен расчет сублимационного рафинирования, с помощью которого находится усредненная концентрация примеси C/C_0 в конденсате (C_0 – начальная концентрация) в зависимости от степени перегонки при заданных значениях двух параметров: коэффициента разделения β и диффузионного числа Пекле $Pe = wr/(\rho D)$, где D – коэффициент диффузии, w – скорость испарения вещества с единицы поверхности, ρ – плотность вещества, r – размерный фактор (например, начальный радиус шаров, из которых состоит материал) (рис. 1). Рафинирование улучшается с уменьшением числа Pe . В зависимости от β и Pe диффузия либо не влияет на рафинирование (при малых Pe), либо несколько его ухудшает

(при умеренных значениях Pe), либо делает рафинирование практически невозможным (при больших Pe). Влияние диффузии на рафинирование усиливается по мере приближения β к единице.

Из двух указанных параметров процесса (β и Pe) коэффициент β мало зависит от температуры. Косвенным подтверждением этого могут служить температурные зависимости $\beta_i(T)$, построенные с использованием справочных данных о давлении пара простых веществ [4]. Так, при изменении температуры системы Cr–Fe (основа–примесь) от 1500 до 2000 К коэффициент β_i изменяется от 0.38 до 0.42, а при изменении температуры системы Sm–Mn от 1000 до 1300 К коэффициент β_i изменяется от 2×10^{-3} до 9×10^{-3} . Зависимость β_i от температуры меньше в системах с трудноудаляемыми примесями (при $\beta_i \sim 0.1$). При этом эффективный коэффициент β зависит от температуры намного меньше, чем β_i [1].

Напротив, другой параметр расчета сублимации – число Пекле Pe – имеет явную зависимость от температуры вследствие зависимостей $w(T)$ и $D(T)$. В целом, зависимость $Pe(T)$ не изучена.

Зависимость $w(T)$ известна как уравнение Ленгмюра

$$w = Ap \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

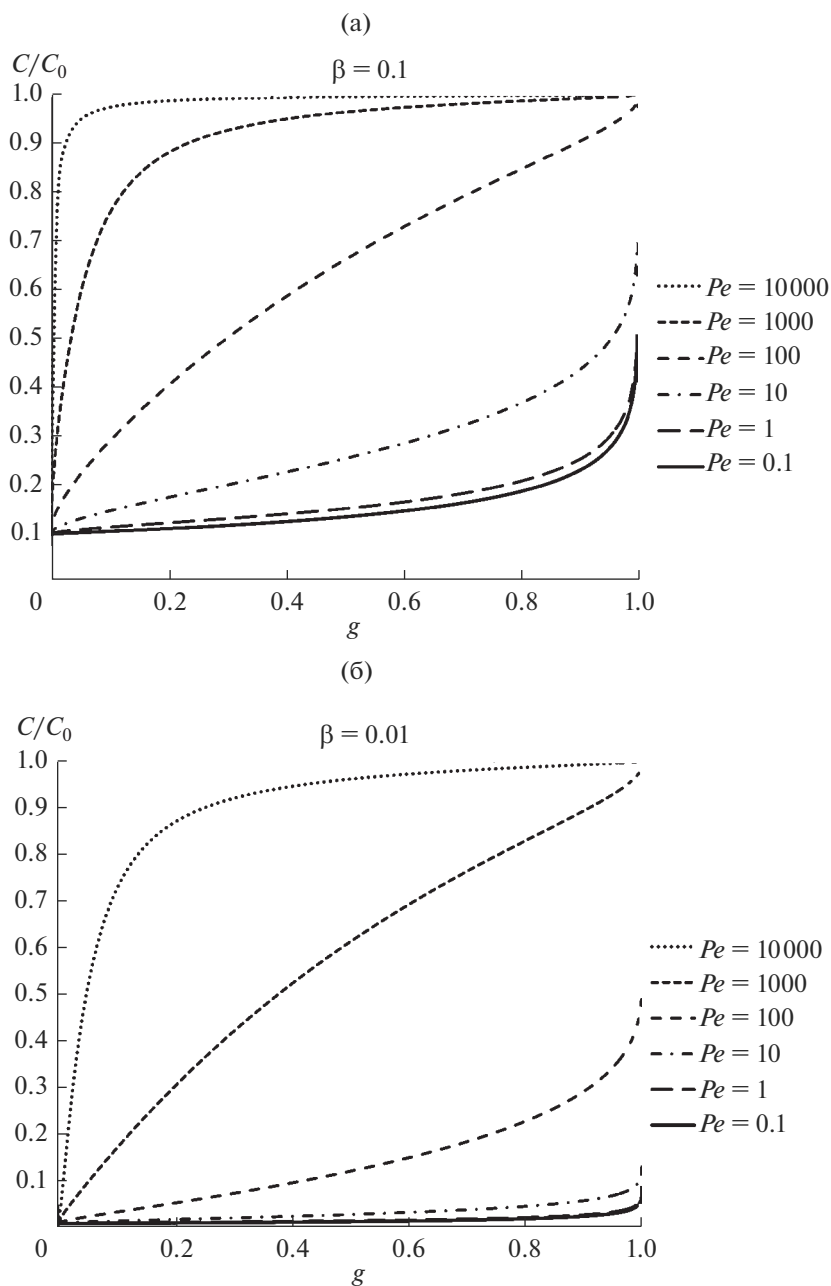


Рис. 1. Зависимости относительной усредненной концентрации C/C_0 примеси в конденсате от степени перегонки g при различных значениях числа Пекле Pe и коэффициента разделения β : $\beta = 0.1$ (а), $\beta = 0.01$ [3] (б).

где p – давление пара вещества при температуре T . Это уравнение известно также в виде формулы для численного нахождения w [г см²/с] материала с молекулярной массой M [г/моль] и давлением пара p [мм рт. ст.] при температуре T [К] [5]:

$$w = 0.058p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Экспериментальные значения p при различных значениях T могут быть взяты из справочной литературы.

Известен общий вид температурной зависимости $D(T)$ [6–9]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где Q – энергия активации диффузии, R – универсальная газовая постоянная, D_0 – константа. В первом приближении D_0 и Q считаются величинами, не зависящими от температуры [6]. При этом известно, что коэффициент диффузии большинства примесей в металлах при температуре,

близкой к температуре плавления T_m , имеет значение $D^* \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [7–9].

Поскольку температура является основным технологическим параметром сублимации, представляет интерес разработка методики расчета сублимации с температурой в качестве параметра, для чего требуется нахождение зависимости числа Пекле от температуры процесса. Это и было целью работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для нахождения зависимости $Pe = wr/(\rho D)$ от температуры использовался полуэмпирический метод, в котором принимались во внимание экспериментальные данные о давлении пара простых веществ, а также о коэффициенте диффузии примеси в кристаллических материалах при температуре вблизи температуры плавления T_m . Также использовались литературные сведения о значениях Q .

Поскольку учет зависимости $w(T)$ в $Pe = wr/(\rho D)$ с помощью формулы (2) и справочных данных о давлении пара при температуре T не вызывает затруднений, то нахождение температурной зависимости числа Pe сводится к учету зависимости $D(T)$.

Для вычисления D при T в процессах сублимации применялось уравнение (3), с помощью которого величина D^* для примесей в твердом теле при температуре вблизи T_m может быть представлена в виде

$$D^* = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_m}\right),$$

откуда

$$D_0 = D^* \exp\left(\frac{Q}{RT_m}\right). \quad (4)$$

Тогда уравнение (3) с учетом (4) преобразовывается к виду

$$D = D^* \frac{\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{RT_m}\right)},$$

или

$$D = D^* \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]. \quad (5)$$

Последнее уравнение представляет зависимость $D(T)$ для сублимации с энергией активации диффузии Q и известной величиной D^* .

Рассматривалась сублимация магния, хрома и некоторых лантаноидов – материалов, к которым проявляется практический интерес. Рассматри-

Таблица 1. Свойства веществ

Вещество	T_m , К	M , г/моль	ρ , г/см ³
Mg	923	24	1.7
Cr	2130	52	7.2
Sm	1350	150	7.5
Eu	1099	152	5.2

вались температуры, удаленные от T_m не более чем на 300 К, а также температура вблизи $T_m/2$. Необходимые для расчетов свойства веществ, взятые из справочной литературы, приведены в табл. 1, а давление пара веществ – в табл. 2.

Расчеты $D(T)$ выполнялись с помощью уравнения (5) при $D^* = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и трех значениях Q/R , выбранных с учетом данных об энергии активации диффузии [10–12]: 1×10^4 , 2×10^4 и 3×10^4 К. Полученные данные совместно с результатами расчета $w(T)$ использовались для построения зависимости $Pe(T)$. Значение Pe вычислялось при $r = 1$ см; для нахождения Pe при других значениях r следует использовать пропорциональную зависимость Pe величине r .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты вычислений температурных зависимостей $w(T)$, $D(T)$ и $Pe(T)$ в процессах сублимации указанных веществ (с примесью, характеризуемой указанным значением величины Q/R) представлены в табл. 2–4. Найденные значения Pe могут быть использованы (например, с помощью графиков, представленных на рис. 1) для оценки эффективности сублимационного рафинирования вещества при заданной температуре. Результаты расчетов дают представление о характере температурной зависимости сублимационного рафинирования.

Видно, что порядок числа Pe для рассмотренных веществ находится в широких пределах (от $\sim 10^2$ до $\sim 10^9$). Отмечается сложный характер зависимостей $Pe(T)$, который определяется характером зависимостей $w(T)$ и $D(T)$ – причем $D(T)$ сильно зависит от Q . В некоторых системах Pe сильно зависит от T , в других почти не зависит. В отдельных системах характер зависимости $Pe(T)$ меняется при изменении значения Q/R . Зависимость $Pe(T)$ в большей степени определяется зависимостью $w(T)$, нежели зависимостью $D(T)$.

Значения Pe , приведенные в табл. 2–4, в сочетании с графиками на рис. 1 позволяют судить о

Таблица 2. Давление пара p и скорость испарения w веществ при различных температурах T

Вещество	T , К	p , мм рт. ст.	w , г/(см ² с)
Mg	450	6.3×10^{-9}	8.4×10^{-11}
	600	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-6}
	700	7.1×10^{-3}	7.4×10^{-5}
	800	0.16	1.6×10^{-3}
	900	1.74	1.6×10^{-2}
Cr	1100	1.0×10^{-8}	1.3×10^{-10}
	1700	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-4}
	1800	0.11	1.1×10^{-3}
	1900	0.41	3.9×10^{-3}
	2000	1.26	1.2×10^{-2}
Sm	700	2.0×10^{-7}	5.3×10^{-9}
	1000	9.7×10^{-3}	2.2×10^{-4}
	1100	9.4×10^{-2}	2.0×10^{-3}
	1200	0.63	1.3×10^{-2}
	1300	3.1	6.1×10^{-2}
Eu	600	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-9}
	700	1.8×10^{-5}	4.8×10^{-7}
	800	8.5×10^{-4}	2.1×10^{-5}
	900	1.7×10^{-2}	4.0×10^{-4}
	1000	0.18	4.1×10^{-3}

влиянии диффузии рассмотренных примесей на сублимационное рафинирование указанных веществ при указанном размерном факторе ($r = 1$ см) испаряемого материала: роль диффузии в рассмотренных примерах заметна или значительна – в зависимости от значений Q , T и β . При этом увеличение (или уменьшение) r ухудшает (или улучшает) рафинирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена сублимация модельной системы М–Х (где М – Mg, Cr, Sm или Eu, а Х – примесь с заданной энергией активации диффузии), для которой при разных температурах выполнен расчет диффузионного числа Пекле $Pe = wr/(\rho D)$, где D – коэффициент диффузии, w – скорость испарения вещества, ρ – плотность вещества, r – раз-

Таблица 3. Коэффициент диффузии D примеси с заданным значением Q/R при $D^* = 5 \times 10^{-6}$ см²/с в различных веществах при различных температурах T

Вещество	T , К	D , см ² /с		
		$Q/R = 1 \times 10^4$ К	$Q/R = 2 \times 10^4$ К	$Q/R = 3 \times 10^4$ К
Mg	450	5.5×10^{-11}	6.0×10^{-17}	7.0×10^{-21}
	600	1.4×10^{-8}	3.7×10^{-11}	1.0×10^{-13}
	700	1.5×10^{-7}	4.6×10^{-9}	1.4×10^{-10}
	800	1.3×10^{-6}	1.7×10^{-7}	3.0×10^{-8}
	900	2.8×10^{-6}	2.8×10^{-6}	8.3×10^{-7}
Cr	1100	6.0×10^{-8}	6.0×10^{-15}	6.8×10^{-18}
	1700	1.5×10^{-6}	4.5×10^{-7}	1.4×10^{-7}
	1800	2.1×10^{-6}	8.3×10^{-7}	3.4×10^{-7}
	1900	2.7×10^{-6}	1.5×10^{-6}	8.3×10^{-7}
	2000	3.7×10^{-6}	2.7×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Sm	700	5.0×10^{-9}	5.0×10^{-13}	5.0×10^{-15}
	1000	3.7×10^{-5}	2.8×10^{-8}	2.0×10^{-9}
	1100	1.3×10^{-6}	1.7×10^{-7}	3.0×10^{-8}
	1200	2.1×10^{-6}	8.3×10^{-7}	8.3×10^{-7}
	1300	3.7×10^{-6}	2.7×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Eu	600	2.5×10^{-9}	1.3×10^{-13}	6.0×10^{-16}
	700	3.0×10^{-9}	3.0×10^{-8}	1.1×10^{-12}
	800	1.7×10^{-7}	1.7×10^{-7}	1.8×10^{-10}
	900	6.8×10^{-7}	6.8×10^{-7}	1.2×10^{-8}
	1000	2.1×10^{-6}	2.1×10^{-6}	3.4×10^{-7}

Таблица 4. Температурная зависимость $Pe = wr/(\rho D)$ при $r = 1$ см для различных веществ и примесей с заданным значением Q/R

Вещество	T, K	Pe		
		$Q/R = 1 \times 10^4 K$	$Q/R = 2 \times 10^4 K$	$Q/R = 3 \times 10^4 K$
Mg	450	~ 1	$\sim 10^5$	$\sim 10^9$
	600	80	$\sim 10^4$	$\sim 10^6$
	700	2×10^2	9×10^3	$\sim 10^5$
	800	1×10^3	6×10^3	$\sim 10^4$
	900	2×10^3	3×10^3	$\sim 10^3$
Cr	1100	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$	2
	1700	20	80	3×10^2
	1800	80	2×10^2	5×10^2
	1900	2×10^2	4×10^2	7×10^2
	2000	5×10^2	6×10^2	8×10^2
Sm	700	~ 0.1	1.4×10^2	$\sim 10^5$
	1000	80	10^3	$\sim 10^4$
	1100	2×10^2	2×10^3	9×10^3
	1200	9×10^2	2×10^3	2×10^3
	1300	2×10^3	3×10^3	4×10^3
Eu	600	~ 0.1	4×10^2	$\sim 10^6$
	700	3	6×10^2	$\sim 10^5$
	800	24	7×10^2	$\sim 10^4$
	900	1×10^2	9×10^2	6×10^3
	1000	4×10^2	1×10^3	2×10^3

мерный фактор. Использован полуэмпирический метод расчета – при известном значении коэффициента диффузии примеси в твердом теле вблизи температуры плавления, известных значениях энергии активации диффузии и известных справочных данных о давлении пара простых ве-

ществ при различных температурах. Установлен сложный характер зависимости $Pe(T)$, который определяется характером зависимостей $w(T)$ и $D(T)$ – причем $D(T)$ сильно зависит от Q . Нахождение числа Pe при разных температурах позволяет использовать Pe для расчета сублимационного

рафинирования вещества от примеси с заданным коэффициентом разделения и получить представление о характере температурной зависимости сублимационного рафинирования. Расчет сублимации с учетом температуры процесса полезен для лучшего понимания особенностей сублимационного рафинирования и его оптимизации.

Следует, однако, отметить, что остается открытым вопрос о причинах расхождения эффективного (β) и идеального (β_i) коэффициентов разделения в испарительных процессах рафинирования и роли диффузии в процессах сублимации при существовании других причин, например, захвата примесей паром основного компонента. Для выяснения этого вопроса, видимо, требуется тщательный сопоставительный анализ экспериментальных и расчетных данных (в частности, с учетом различного характера температурных зависимостей разных возможных факторов). При этом знание зависимости $Pe(T)$ способствует лучшему пониманию сублимационного рафинирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кравченко А.И.* Соотношение между эффективным и идеальными коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430.
2. *Kravchenko A.I.* Separation Factors at Sublimation Refining of Some Lanthanides // Probl. At. Sci. Technol. 2020. № 1. P. 35–37. <http://vant.kipt.kharkov.ua>.
3. *Жуков А.И., Кравченко А.И.* Расчет сублимации с учетом диффузии примеси // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 662–668.
4. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
5. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Metallurgia, 1969. 204 с.
6. *Фирстов С.А., Саржан Г.Ф.* О температурной зависимости коэффициента диффузии // Электронная микроскопия и прочность материалов. 2014. № 20. С. 71–75. <http://www.materials.kiev.ua/publications/EMMM/2014/7.pdf>
7. *Бокиштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
8. *Бокиштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
9. *Бокиштейн Б.С., Бокиштейн С.З., Жуховицкий А.А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Metallurgia, 1974. 280 с.
10. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
11. *Уэрт Ч., Томсон Р.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1966. 567 с.
12. *Соловьёв С.Д., Корablёв Г.А., Кодолов В.И.* Расчет энергии активации объемной диффузии и самодиффузии элементов в твердых телах // Хим. физика и мезоскопия. 2005. Т. 7. № 1. С. 31–40.