

УДК: 541.11

Особенности конвективной сублимации в газовых смесях*

Е.М. Бочкарева, В.В. Лукашов, Н.Б. Миськив

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: nikerx@gmail.com

В работе приведены данные экспериментальных исследований конвективного тепломассообмена при сублимации одиночной сферической частицы смеси металлоорганических соединений $Zr(dpm)_4/Y(dpm)_3$ в высокотемпературном потоке инертного газа (He, Ar). Рассмотрено влияние скорости и состава газа-носителя на характеристики процессов массопереноса. Получены данные о динамике изменения размера и температуры образца в процессе сублимации.

Ключевые слова: сублимация, тепломассообмен, металлоорганические соединения.

Введение

В настоящее время процесс сублимации встречается во многих технологических приложениях. Например, она применяется в пищевой и химической промышленности, на производствах взрывоопасных или взрывчатых веществ, получаемых осаждением из водных растворов, в процессах нанесения одно- и многокомпонентных металлических, оксидных и фторидных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы [1–3]. Сублимация и последующее осаждение из паровой фазы являются широко используемой техникой при производстве органических наночастиц и тонкой пленки из-за особых преимуществ: высокой чистоты продукта и точного контроля распределения частиц по размерам [4].

Несмотря на повышенный интерес к летучим β -дикетонатам металлов как прекурсорам в CVD-процессах, следует отметить, что данных, касающихся массопереноса как индивидуальных соединений, так и их смесей в потоке инертного газа [5], существует весьма ограниченное количество. Важным аспектом использования летучих металлоорганических соединений в практических целях является количественное описание процесса массопереноса исходных соединений, обеспечивающее транспорт заданных концентраций исходных реагентов в зону осаждения покрытий [6]. Для этого необходим детальный анализ явлений переноса при сублимации молекулярных кристаллов в потоке инертного газа-носителя.

* Работа по созданию экспериментальной установки выполнена при поддержке программы фундаментальных научных исследований РАН (AAAA-A17-117030310010-9). Исследования тепломассообмена при сублимации металлоорганических соединений выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00426.

В различных CVD процессах формирования твердых плёнок применяются покрытия из диоксида циркония ZrO_2 стабилизированные оксидом иттрия Y_2O_3 . Для разработки новых эффективных типов источников паров смесей прекурсоров в таких процессах требуется изучение кинетики сублимации в условиях вынужденной конвекции. В данной работе представлено экспериментальное исследование кинетики тепло и массообмена при конвективной сублимации бинарных смесей металлоорганических соединений $Zr(dpm)_4/Y(dpm)_3$ в поток инертного газа (He, Ar).

1. Экспериментальная установка и методы измерений

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Основным элементом стенда является нагревательный канал с сопловым устройством 2. На входе в канал устанавливается хонейкомб и засыпаются медные шарики для равномерности потока на выходе из конфузора. Вся система подготовки газового потока размещается внутри термостатированного корпуса 1. Инертный газ (гелий, аргон) подается в канал и нагревается путем подачи электрического тока на нагревательный элемент 3 силовым блоком симисторного ключа СБ50МЗ, включение которого осуществляется терморегулятором Термодат 13К6 по закону ПИД-регулирования. Необходимый уровень температуры потока задается пользователем и контролируется термопарой, установленной внутри канала. В процессе эксперимента температура потока поддерживается постоянной с точностью до градуса. Система сбора данных по температуре включает термопару потока 4, установленную на выходе сопла, и термопару исследуемого образца 5. Сигналы с микротермопар типа ТХА поступают через многоканальный усилитель в аналого-цифровом преобразователе в программу обработки данных на ПК. Расход подаваемого газа 6 контролируется с помощью цифрового регулятора газа MKS 1179А и микропроцессорного блока управления PR4000В. Скорость потока варьируется в пределах $U_0 = 0,4 \div 2$ м/с.

Для исследования тепломассообмена при сублимации металлоорганических соединений был изготовлен ряд образцов из мелкодисперсного порошка прекурсоров $Y(dpm)_3$, и $Zr(dpm)_4$. Образцы представляют собой сформованные сферы диаметром 4 мм с заделанным в центр сферы спаем микротермопары. Для проведения оценки изменения размеров образцов во времени их форма должна быть сферичной. Способ получения образцов предполагает использование растворителя, поскольку металлоорганические порошки не пластичны. Смеси прекурсоров с мольным соотношением компонентов $Zr(dpm)_4/Y(dpm)_3$, равным 10:1, готовили путем растворения необходимых навесок в диэтиловом эфире с последующим упариванием растворителя на воздухе. Образцы изготавливались из мелкодисперсных кристаллов (20–50 мкм). Смоченный растворителем исходный материал помещался в металлическую форму, состоящую из двух полусфер. При этом для отслеживания динамики температуры внутри образца размещался спай микротермопары с диаметром проводов 100 мкм. После полного

упариванием растворителя на воздухе. Образцы изготавливались из мелкодисперсных кристаллов (20–50 мкм). Смоченный растворителем исходный материал помещался в металлическую форму, состоящую из двух полусфер. При этом для отслеживания динамики температуры внутри образца размещался спай микротермопары с диаметром проводов 100 мкм. После полного

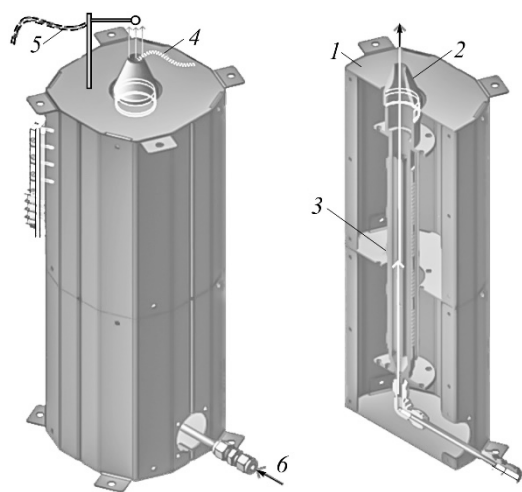


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.
1 — термостатированный корпус, 2 — сопловое устройство с конфузурой, 3 — нагревательный элемент, 4 — термопара потока, 5 — термопара образца, 6 — подача газа.

испарения растворителя, образец приобретал необходимую сферическую форму и был готов к использованию. Несколько образцов было изготовлено без использования растворителя путем проплавления исходной смеси внутри формы. Сравнительные испытания не выявили каких либо отличий в кинетике сублимации исследуемого материала.

Особенностью исследуемой смеси прекурсоров являются заметные различия теплофизических свойств составляющих её веществ. Так $Y(dpm)_3$ является более легкоплавким ($T_{пл.} = 768\text{ }^{\circ}\text{C}$) и более летучим соединением. Давление паров насыщения вблизи его температуры плавления $T_{пл.} = 668\text{--}768\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $P(T) = e^{(43,163-17025,9/T)}$, теплота сублимации $\Delta_{субл.}H^{\circ}_T(Y(dpm)_3) = 118,1 \pm 1,2$ кДж/моль. В свою очередь $Zr(dpm)_4$ плавится при атмосферном давлении и его $T_{пл.}$ составляет $867\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление паров насыщения $P(T)$ для него равно $10^{(8,34-1860/(T-198,4))}$, теплота сублимации $\Delta_{субл.}H^{\circ}_T(Zr(dpm)_4) = 105,76 \pm 0,40$ кДж/моль [6].

Следует отметить, что для ряда дипивалоилметанатов металлов при исследовании фазовых переходов в конденсированном состоянии фиксируются тепловые эффекты, относящиеся к полиморфным переходам неуставленной природы. Известно [7], что $Zr(dpm)_4$ претерпевает несколько твердофазных превращений при $164\text{--}177\text{ }^{\circ}\text{C}$. Детальное изучение конденсированной фазы методом дифференциальной сканирующей калориметрии позволило определить термодинамические характеристики данных превращений: теплота фазового перехода $\Delta_{ф.п.}H_{Tф.п.} = 6,3 \pm 0,3$ ($166\text{ }^{\circ}\text{C}$) и $7,1 \pm 0,3$ ($173\text{ }^{\circ}\text{C}$) кДж/моль; теплота плавления $\Delta_{пл.}H_{Tпл.} = 4,0 \pm 0,3$ кДж/моль ($334\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В проводимых авторами экспериментах по сублимации в условиях вынужденной конвекции образец, начальная температура которого совпадала с комнатной, помещался в поток газа в диапазоне температур газа $170\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении. Исследуемый образец размещался на оси струи газа с помощью координатного устройства на расстоянии одного диаметра сопла (12 мм).

Фиксация изменения размеров и формы образцов прекурсоров в процессе сублимации осуществлялась при помощи цифровой камеры Nikon D5300 с объективом для макросъемки Micro Nikkor 60mm f/2.8. В течение всего эксперимента камера работала в автоматическом режиме с заданными интервалами времени съемки. Регистрация размера производится синхронизовано по времени с измерением температур набегающего потока и исследуемого образца.

Профилированное сопловое устройство 2 (см. рис. 1) позволяет формировать на срезе сопла ламинарный поток газа с «ударным» профилем скорости. Проведённые ранее [8] оценки лучистого потока для аналогичной схемы организации неізотермического потока показали, что на расстоянии $\sim 1D$ от среза сопла вклад радиационного теплообмена в суммарный тепловой поток не превышает 20 %. На рис. 2 приведены параметры

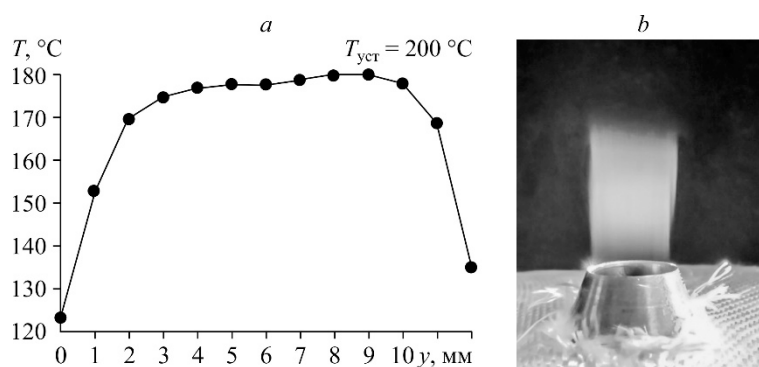


Рис. 2. Параметры потока на срезе сопла (а), визуализация потока (b).

$T_{уст}$ — заданная температура газа в области нагревателя.

газового потока на срезе сопла (а) и визуализация потока (b). Из полученных данных видно (см. рис. 2), что на исследуемый образец из сопла натекает осесимметричная струя газа с постоянными по радиусу скоростью и температурой.

2. Результаты и обсуждение

В ходе исследований были выполнены 2 серии экспериментов. В серии 1 проведено исследование процесса сублимации бинарной смеси $Zr(dpm)_4/Y(dpm)_3$ (массовые пропорции 10:1) в потоке гелия. При этом в экспериментах изменялись интенсивность набегающего потока гелия He в диапазоне 0,44–1,76 м/с и температура потока в диапазоне 202–262 °С. Начальные условия экспериментов приведены в табл. 1. Номера образцов 1–5 из таблицы соответствуют далее номерам указателей на рис. 3, 4.

На графике (рис. 3) представлено изменение относительного диаметра частицы бинарной смеси при сублимации в потоке гелия с различными скоростями и температурами.

При малых скоростях потока гелия (менее 1 м/с), соответствующих образцам 1 и 2, регистрировалось минимальные изменения размеров образца (см. 1, 2 на рис. 3). Видно, что в диапазоне температур 202–210 °С скорость потока не влияет на интенсивность сублимации. Увеличение скорости и температуры потока (образцы 3–5 в табл. 1) приводит к интенсификации процесса сублимации (см. 3–5 на рис. 3).

Таблица 1

Начальные условия экспериментов для образца состава $Zr(dpm)_4/Y(dpm)_3$ (10:1) в потоке гелия

№ образца	Температура потока T_g , °С	Расход потока Q , л/мин	Скорость газа U , м/с	Число Re
1	202	3	0,44	19
2	210	5	0,73	32
3	230	8	1,17	51
4	248	10	1,47	53
5	262	12	1,76	60

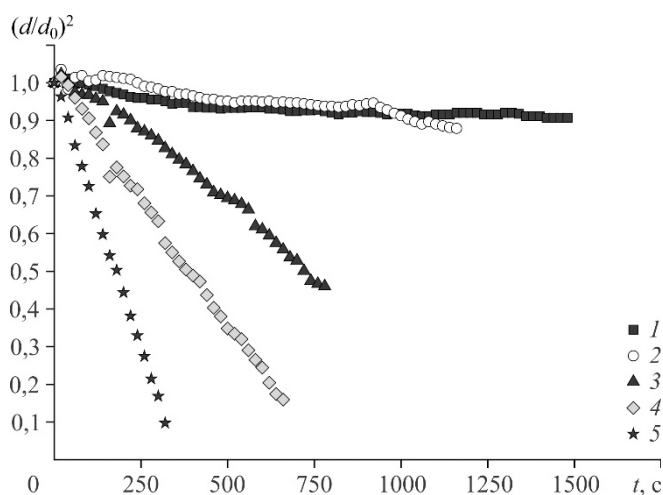


Рис. 3. Динамика размера образцов.

1 — $d_0 = 3$ мм, $Re = 19$, 2 — $d_0 = 4,19$ мм, $Re = 31$,
3 — $d_0 = 4,4$ мм, $Re = 50$, 4 — $d_0 = 4,51$ мм, $Re = 53$,
5 — $d_0 = 4,12$ мм, $Re = 60$.

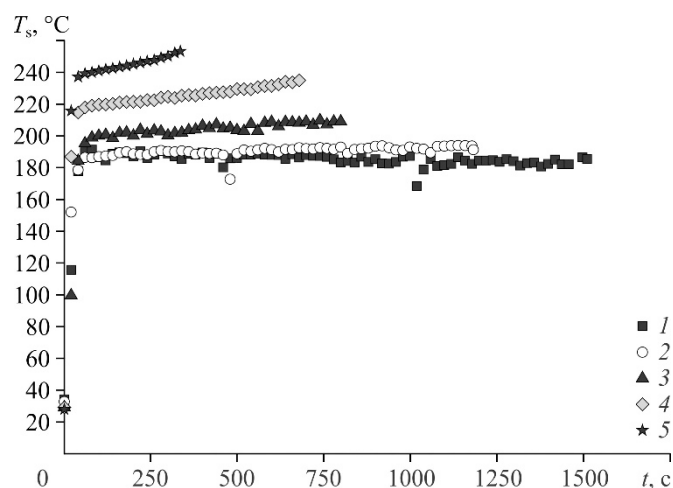


Рис. 4. Изменение температуры образцов в процессе сублимации.
Обозначения см. на рис. 3.

При рассмотрении изменения температуры (рис. 4) процесс можно разделить на две стадии. Первая стадия — прогрев образцов от начальной (комнатной) температуры (27 °C) до равновесной температуры сублимации (около 20–40 с). Вторая стадия — стабилизация температуры в течении всего процесса сублимации для образцов 1 и 2, а для образцов, помещенных в более интенсивный поток с температурой выше 230 °C, — рост температуры. Причем чем больше скорость и температура потока, тем быстрее растет температура образца.

Начальные условия второй серии экспериментов в газовой смеси гелий-аргон приведены в табл. 2. Номера образцов 1–5 из табл. 2 соответствуют далее указателям 1–5 на рис. 5 и 6.

Добавление аргона в поток чистого гелия изменяет скорость сублимации образцов. Так, образец 1 (см. 1 на рис. 5, 6), помещенный в поток чистого гелия, имеет более высокую скорость сублимации по отношению к образцам, находящимся в потоке смешанных газов He:Ar. Было установлено, что чем выше содержание аргона в гелии, тем меньше скорость сублимации. В потоке гелия интенсивность сублимации существенно выше, чем в смеси газов He и Ar.

В результате проведенного исследования обнаружено, что при сублимации бинарной смеси $Zr(dpm)_4 / Y(dpm)_3$ в потоке гелия происходит перекристаллизация соединений с последующим образованием микроструктур (рис. 7). Однако если поток неизотермичный, то сублимация происходит по совершенно другому сценарию. Так, при сублимации

Таблица 2

Начальные условия экспериментов для образцов состава $Zr(dpm)_4 / Y(dpm)_3$ (10:1)

№ образца	Температура потока T_g , °C	Расход потока Q , л/мин	Средне-расходная скорость газа U , м/с	Состав потока, соотношение расхода газа
1	252	10	1,47	He:Ar (8:2)
2	250	10	1,47	He:Ar (6:4)
3	253	10	1,47	He:Ar (4:6)
4	260	10	1,47	He:Ar (2:8)
5	260	13	1,92	He (13)

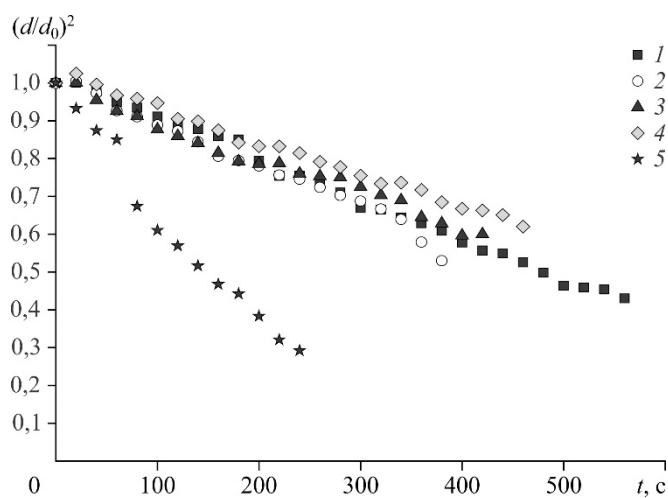


Рис. 5. Динамика размера образцов.

1 — $d_0 = 4,53$ мм, He:Ar (8:2), 2 — $d_0 = 4,73$ мм, He:Ar (6:4),
3 — $d_0 = 4,75$ мм, He:Ar (4:6), 4 — $d_0 = 4,78$ мм, He:Ar (2:8),
5 — $d_0 = 5,02$ мм, He (13).

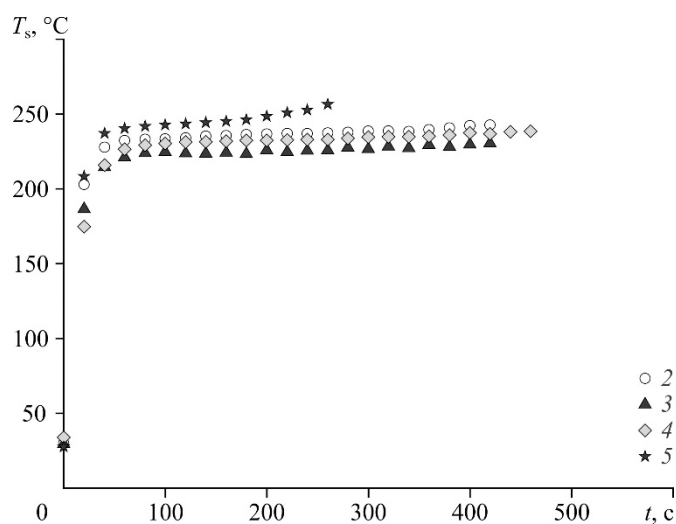


Рис. 6. Изменение температуры образца при сублимации в потоке газа.

2 — $d_0 = 4,73$ мм, He:Ar (6:4), 3 — $d_0 = 4,75$ мм, He:Ar (4:6),
4 — $d_0 = 4,78$ мм, He:Ar (2:8), 5 — $d_0 = 5,02$ мм, He (13).

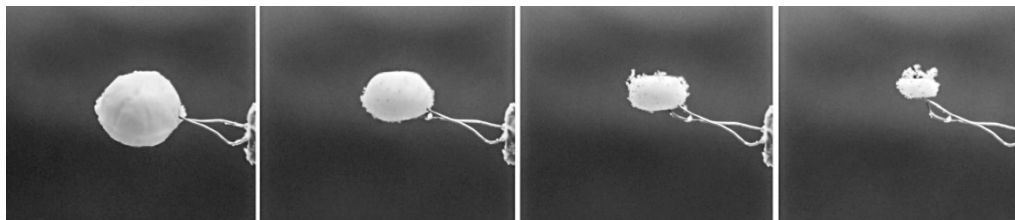


Рис. 7. Образование вискеро́в на поверхности сублимации.

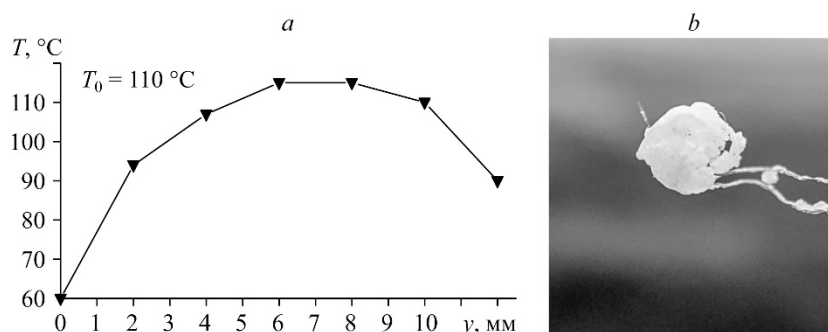


Рис. 8. Изменение параметров потока на срезе сопла (a) и визуализация потока (b).

образца $\text{Zr}(\text{dpm})_4 / \text{Y}(\text{dpm})_3$ в потоке гелия с неравномерным температурным профилем (рис. 8a) образец немного уменьшается, далее формируется внешняя оболочка с образованием внутренних полостей. В таких условиях было обнаружено, что фронт сублимации уходит внутрь образца (рис. 8b).

Выводы

Добавление аргона в гелий уменьшает интенсивность сублимации. Скорости потока чистого гелия менее 1 м/с оказывают слабое влияние на кинетику парообразования. Полученные в результате исследования данные позволяют контролировать скорость осаждения. Было установлено, что чем выше содержание аргона в гелии, тем меньше скорость сублимации. В потоке гелия интенсивность сублимации существенно выше, чем в смеси газов He и Ar. Обнаружено, что для бинарной смеси $\text{Zr}(\text{dpm})_4 / \text{Y}(\text{dpm})_3$ при сублимации в потоке гелия происходит перекристаллизация соединений с последующим образованием микроструктур.

Один из важных выводов по результатам исследования относится к методике проведения подобных экспериментов. Для того чтобы изучать тепломассообмен при сублимации с поверхности, нужно обеспечить ударный профиль скорости и температуры, если скорость становится турбулентной или профиль температуры неравномерный, то фронт сублимации уходит внутрь образца. Сублимация в турбулентном потоке требует другой методики исследования. Обнаружено, что при возникновении неоднородностей либо по скорости, либо по температуре потока кинетика сублимации качественно меняет свой характер.

Условные обозначения

U — среднерасходная скорость потока, м/с,	t — время, с,
Q — объемный расход потока, л/мин,	Re — число Рейнольдса,
T_g — температура потока, °C,	$T_{пл.}$ — температура плавления, °C,
T_s — температура образца, °C,	$\Delta_{субл.} H^o_T$ — теплота сублимации, кДж/моль,
d — диаметр образца, мм,	P — давление паров насыщения, Па.
d_0 — начальный диаметр образца, мм,	

Список литературы

1. Черепанов А.Н., Шاپеев В.П., Семин Л.Г., Черепанова В.К., Игуменов И.К., Михеев А.Н., Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б. Квазиодномерная модель тепломассопереноса при сублимации пластины молекулярного кристалла в плоском канале // Прикладная механика и техническая физика. 2003. Т. 44, № 4. С. 109–115.

2. **Chou K.-S., Wang W.-M.** Modeling of evaporation rates of cerium β -diketonate // *Thermochimica Acta*. 1996. Vol. 286. P. 75–82.
3. **Meng G., Zhou G., Shneider R.L.** Model for the vaporization of mixed organometallic compounds in the metal-organic chemical vapor deposition of high temperature superconducting films // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 83, No. 14. P. 1981–1983.
4. **Смолкин П.А., Буйновский А.С., Лазарчук В.В., Матвеев А.А., Софронов В.Л.** Математическая модель процесса десублимации летучих фторидов металлов // *Изв. Томского политехн. ун-та*. 2007. Т. 310, № 3. С. 77–80.
5. **Гельфонд Н.В., Игуменов И.К., Морозова Н.Б., Михеев А.Н.** Исследование процессов массопереноса при сублимации летучих β -дикетонатов хрома(III) и иридия(III) // *Электронный журнал «Исследовано в России»*. С. 309–316.
6. **Tu R.T., Kimura T., Goto T.** High-speed deposition of yttria stabilized zirconia by MOCVD // *Surface & Coatings Technology*. 2004. Vol. 183. P. 238–244.
7. **Fedotova N.E., Gelfond N.V., Igumenov I.K. et al.** Experiment and modeling of mass-transfer processes of volatile metal beta-diketonates. 1. Study of mass-transfer process of tris- (acetylacetonato) Chromium (III) at atmospheric pressure // *Intern. J. Therm. Sci.* 2001. No. 40. P. 469–477.
8. **Lukashov V.V., Makarov M.S., Makarova S.N., Igumenov I.K.** Molecular kinetic aspects of vaporization of volatile coordination compounds with organic ligands // *J. Structural Chemistry*. 2017. Vol. 58, No. 8. P. 1534–1542.

*Статья поступила в редакцию 28 апреля 2020 г.,
после доработки — 20 июля 2020 г.,
принята к публикации 5 августа 2020 г.*