

На правах рукописи

30 У

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВОЧНОЙ
ПЛАВКИ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ
ИСПАРЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ С ХИМИЧЕСКИМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Автор

Москва – 2007

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте
(государственном университете)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат технических наук,
доцент Г.Н. Елманов

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: доктор физико-математических наук,
профессор МАИ
В.А. Шулов
кандидат физико-математических наук,
доцент МИФИ
В.М. Рудаков

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ФГУП «Государственный научно-
исследовательский и проектный инсти-
тут редкометаллической промышлен-
ности "Гиредмет"»

Защита состоится « 30 » мая 2007 г. в 16 час. 30 мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2007 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
МИФИ, д.ф.-м.н., профессор

Е.М. Кудрявцев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Различные варианты вакуумной плавки редких тугоплавких металлов для их глубокой очистки являются сегодня наиболее распространенными промышленными схемами. Постоянный рост цен на исходные материалы резко увеличивает затраты на проведение натуральных экспериментов для оптимизации технологии с целью удовлетворения непрерывно повышающихся требований к чистоте редкометаллической продукции. Такое положение вызывает потребность в первоочередном использовании методов математического моделирования, в замене реальных экспериментов на вычислительные.

Известны аналитические методики, позволяющие моделировать процесс рафинирования металла от примесей при динамической вакуумной плавке, но только в бинарных системах или в тех многокомпонентных системах, когда коэффициент разделения зависит от концентрации одной примеси. Методики моделирования процесса плавки в сложных системах, когда необходим учет взаимодействия всех компонентов между собой, причем как в жидкой, так и парогазовой фазах, в литературе не описано. Однако понятно, что проведение таких расчетов будет возможно только численными методами.

В этой связи разработка методики компьютерного моделирования вакуумной рафинировки металлов с учетом различных механизмов испарения и взаимодействия компонентов в жидкой и газовой фазах является актуальным направлением исследований.

Цель работы. Целью работы являлась разработка методического, математического и программного обеспечения для определения оптимальных технологических условий получения чистых тугоплавких металлов при динамической вакуумной плавке путем теоретического исследования поведения примесей в системах с химическим взаимодействием компонентов в жидкой и парогазовой фазах и частичной обратимостью процесса.

Для достижения цели были решены следующие задачи.

1. Разработан физико-химический подход, обеспечивший создание адекватной математической модели рафинирования металлов методами вакуумной плавки с учетом химического взаимодействия многих компонентов системы между собой.

2. Проведена адаптация известных физических моделей процесса рафинирования металлов при динамической вакуумной плавке для учета частичного обращения испарения взаимодействующих примесей.

3. Разработана методика расчета скорости испарения основного металла и примесей при плавке в разреженной инертной атмосфере.

4. Разработан алгоритм численного моделирования распределения по длине слитка одновременно нескольких примесей при динамической вакуумной плавке и осуществлена его программная реализация.

5. Изучено влияние исходного состава и технологических параметров плавки на степень очистки и распределение примесей по длине слитка для редких тугоплавких металлов.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1. Разработаны физико-химические основы и методика численного моделирования динамической вакуумной плавки металлов с учетом взаимодействия всех составляющих многокомпонентных систем между собой как в жидкой, так и парогазовой фазах, а также частичной обратимости процесса испарения.

2. На основании экстремальных точек на диаграммах состояния, расчетов состава жидкой и парогазовой фаз дана теоретическая оценка термодинамической активности, коэффициентов распределения на границе жидкость-кристалл, коэффициентов разделения примесей на границе жидкость-пар для систем, не описанных в литературе.

3. Разработана методика численного расчета скорости испарения вещества в разреженной атмосфере с учетом стефановского конвективного потока, пересыщения газовой фазы и неравномерного распределения температуры газа в камере.

4. Разработан алгоритм численного расчета распределения по длине слитка во время динамической вакуумной плавки с учетом испарения основного металла и изменения поверхности испарения на всех этапах динамической вакуумной плавки.

5. Проведен систематический теоретический анализ влияния исходного состава и технологических параметров вакуумной плавки на степень очистки и распределение примесей по длине слитка для редких тугоплавких металлов.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработана методика и компьютерная программа моделирования динамической вакуумной плавки для определения технологических условий получения чистых металлов заданной степени чистоты. Программа также может быть использована для определения неизвестных значений коэффициентов распределения и разделения, исходя из экспериментальных данных по рафинированию.

2. Полученные результаты численного исследования влияния исходного состава и технологических параметров вакуумной плавки на степень очистки практически важных систем на основе ниобия, ванадия и циркония могут быть использованы для оптимизации условий получения этих металлов в высокочистом состоянии.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Методика численного моделирования динамической вакуумной плавки, позволяющая проводить расчеты в многокомпонентных системах с учетом:

- взаимодействия компонентов систем между собой в жидкой и парогазовой фазах;
- частичной обратимости процесса испарения;
- изменения объема расплава и поверхности испарения во время плавки.

2. Интерактивная компьютерная программа численного моделирования динамической вакуумной плавки; база данных, необходимых для проведения расчетов распределения примесей по длине слитка.

3. Методика численного расчета скорости испарения вещества в разреженной атмосфере применительно к условиям динамической вакуумной плавки с учетом стефановского конвективного потока, пересыщения газовой фазы и неравномерного распределения температуры в камере.

4. Результаты численного моделирования поведения металлических и газовых примесей в ниобии, тантале, ванадии и цирконии.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 134 страницах, содержит 51 рисунок, 18 таблиц, 3 приложения и список цитируемой литературы из 70 наименований.

Апробация работы и публикации. Основные положения работы докладывались и обсуждались на X и XI Научных сессиях МИФИ (Москва, 2006 и 2007 гг.), IV научно-практической конференции материаловедческих обществ России (Ершово, 2006 г.).

По теме диссертации опубликованы 4 работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность разработки методики численного моделирования поведения примесей при вакуумной плавке металлов, в том числе с учетом их взаимодействия между собой; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных, проведенный в **первой главе**, показал, что одним из эффективных методов рафинирования тугоплавких металлов является **динамическая вакуумная плавка**, при которой глубокая очистка от примесей происходит не только за счет их удаления в вакуум, но и в результате перекристаллизации металла. Динамическая вакуумная плавка характеризуется тем, что материал непрерывно или дискретно вво-

дится в расплав, масса которого существенно меньше общей массы проплавленного материала, и из которого в непрерывном режиме выводится закристаллизовавшаяся часть расплава. К этому виду плавки относятся плавка с расходуемым электродом с непрерывной наплавкой слитка, а также зонная плавка в различных вариантах.

Рафинирование металлов от примесей при вакуумной плавке носит характер необратимого или частично необратимого процесса, ход которого может быть количественно описан безразмерным **коэффициентом разделения**, представляющим из себя в бинарной системе относительную скорость удаления из расплава примеси и рафинируемого металла, нормированную по молярной концентрации примеси в расплаве N_i :

$$K_i = \frac{N_i^{нар}}{N_i} = \frac{U_i^{исп} - U_i^{ногл}}{(U_i^{исп} - U_i^{ногл}) + U_{Me}} \cdot \frac{1}{N_i} \quad (1)$$

Для условий, отвечающих молекулярному режиму испарения и стадии, когда процесс рафинирования лимитируется кинетикой удаления примеси с поверхности расплава, величина коэффициента разделения определяется значениями парциального давления паров или неконденсируемых газов на поверхности расплава, которые могут быть вычислены из термодинамических характеристик растворов металл-примесь.

Вторая глава посвящена выбору физико-химической модели жидкости, достаточной для адекватного описания процессов вакуумного рафинирования металлов.

В данном разделе предлагается методика, основанная на строгих расчетах равновесий в жидкой и парогазовой фазах, с учетом всех известных молекулярных форм, а также выдвинуты предложения по методам оценки количественных характеристик неидеальности жидких растворов. Под примесью **Im** будем понимать химический элемент (например, O, C, N, Al), а при расчетах скоростей испарения учитывать, что примесь и основной металл **Me** могут испаряться в виде химических соединений (N_2 , CO, Al_2O_3 , NbO_2). Тогда общая формула компонентов в жидкости или паре имеет вид **Im_{si}Me_{sm}**, причем некоторые коэффициенты s_i , s_m – для чистых элементов – могут быть равны нулю.

С учетом стехиометрии газовых молекул, имеющих давление p_j и массу M_j , используя уравнение Лэнгмюра, формула для расчета коэффициента разделения в условиях молекулярного режима массопереноса в самом общем виде предлагается записать так:

$$K_i = \frac{\sum_j \left(s_{ij} p_j \sqrt{T_{ucn} \cdot M_j} \right) \Big|_{ucn} - \sum_g \left(s_{ig} p_g \sqrt{T_k \cdot M_g} \right) \Big|_{ост.газ}}{\sum_j \left[(s_{ij} + s_{mj}) p_j \sqrt{T_{ucn} \cdot M_j} \right] \Big|_{ucn}} \cdot \frac{1}{N_i}, \quad (2)$$

где N_i – аналитическая концентрация (атомная доля) примеси в расплаве. Поскольку в условиях молекулярного режима массопереноса в плавильной камере обратный поток определяется температурой стенок камеры T_k , то в выражение для результирующего значения коэффициента разделения с учетом прямого и обратного процессов вошли две температуры – испарения T_{ucn} и стенок T_k . Заметим, что в литературе влияние температуры камеры на коэффициент разделения не учитывается, что приводит к существенной ошибке в определении значения предельной концентрации примеси в расплаве.

Расплавы металлов с примесями как растворы предлагается разделить на два класса.

- Истинные растворы, где компоненты остаются в индивидуальном состоянии; давления паров могут быть с небольшим как с положительным, так и с отрицательным отклонением от закона Рауля. Показано, что можно ограничиться **моделью регулярных растворов**.

- Смеси с появлением химических соединений; давления паров компонентов здесь могут быть только с большим отрицательным отклонением от закона Рауля. Показано, что на практике можно использовать **модель идеальных ассоциированных растворов**.

В системах со **слабым отталкиванием разнородных атомов** ($\Omega_{liq} > 0$, диаграмма состояния есть сигара с прогибом вниз, но без образования минимума), для оценки параметра взаимодействия Ω_{liq} рекомендуется формула, применимая для металлических примесей:

$$\Omega_{liq} = \sqrt{\Delta H_{Me}^{ucn} \cdot \Delta H_i^{ucn}} - 1/2(\Delta H_{Me}^{ucn} + \Delta H_i^{ucn}). \quad (3)$$

Для систем, когда энергия взаимодействия достигает таких положительных значений, что реализуется T - x диаграмма состояния с **минимумом на линиях ликвидуса и солидуса** и колоколом расслоения в твердой фазе, в точке минимума использованы уравнения

$$\begin{aligned} a) \quad \Omega_{liq} - \Omega_s &= \left(\Delta G_{Me}^{nl}(T_{min}) \right) / \left(x_i^{min} \right)^2; \\ b) \quad \Omega_{liq} - \Omega_s &= \left(\Delta G_i^{nl}(T_{min}) \right) / \left(1 - x_i^{min} \right)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

для расчета разности $\Omega_{liq} - \Omega_s$ параметров взаимодействия в жидкой и твердой фазах. Разность $\Omega_{liq} - \Omega_s$ входит в выражение для расчета **равновесного**

коэффициента распределения K_i^P примеси между твердой и жидкой фазами. При предельном условии $x_i \rightarrow 0$ имеем:

$$\ln(K_i^P) = \ln \frac{x_i^S}{x_i^{liq}} = \frac{(\Omega_{liq} - \Omega_s) - \Delta G_i^{nl}(T_{осн.металл}^{nl})}{RT}. \quad (5)$$

Поскольку точность экспериментального определения x_{min} невысока, то система (4) использована для расчета не только разности параметров взаимодействия, но и теоретического уточнения экспериментально определенной концентрации в точке минимума. Приравнивая правые части уравнений (4), для нахождения x_{min} исходя из достаточно надежного экспериментального значения T_{min} , имеем:

$$x_{min} = \frac{\Delta G_A^{nl}(T_{min}) - \sqrt{\Delta G_A^{nl}(T_{min}) \cdot \Delta G_B^{nl}(T_{min})}}{\Delta G_A^{nl}(T_{min}) - \Delta G_B^{nl}(T_{min})}. \quad (6)$$

Примеры расчетов x_{min} и величин параметров взаимодействия для ряда практически важных систем, имеющих T - x диаграммы состояния с минимумом приведены в табл.1. В ней же приводятся величины Ω_s , оцененные по температуре расслоения твердых растворов $T_{рассл.}$.

Таблица 1

Параметры взаимодействия некоторых систем

Система		T_{min}	X_{min}	$\Omega_s - \Omega_{liq}$	$T_{рассл.}$	Ω_s	Ω_{liq}
Ta	Hf	2375	0,73	17800			
Nb	V	2130	0,73	12900			
Mo	Cr	2130	0,17	16200	1213	20200	4000
Ta	V	2100	0,75	20500			
Nb	Zr	2015	0,77	13600	1245	20700	7100
Hf	Ti	1925	0,86	7300			
Ti	V	1880	0,27	6500			
Ti	Zr	1820	0,41	5300			
Fe	V	1740	0,25	8300			

Результаты расчетов равновесных коэффициентов распределения K_i^P для некоторых систем по модели регулярных растворов, а также известные экспериментальные значения приведены в табл.2.

Зная разность параметров взаимодействия в жидкой и твердой фазе, можно с достаточной точностью оценить значение параметра взаимодействия Ω_{liq} в жидкой фазе путем минимизации отклонения расчетных кривых ликвидуса и солидуса от экспериментальных. А по этому параметру определить коэффициент активности примеси в расплаве: $\gamma = \exp(\Omega_{liq} / RT)$. Оцененное значение коэффициента активности цирко-

ния в ниобии $\gamma_{\text{расч}} = 1,35$ хорошо соответствует экспериментальному $\gamma_{\text{экс}} = 1,4 \pm 0,1$.

Таблица 2

Равновесные коэффициенты распределения K_i^p

Основной металл	Примесь	Коэффициент распределения K_p при $x_B \rightarrow 0$	
		модель регулярного раствора	экспериментальные данные
As	Sb	0,29	0,31
Mo	Cr	0,80	0,71
Cu	Mn	0,44	0,5
Fe	V	0,75	0,87
Ta	Hf	0,39	0,45
Hf	Ti	0,57	0,66
Nb	V	0,44	0,48
Nb	Zr	0,45	0,45
Ti	V	0,78	0,8
Ti	Zr	0,76	0,82
V	Ta	0,58	0,6
Zr	Nb	0,63	
V	Ti	0,61	
V	Nb	0,66	
Zr	Ti	0,67	
Ta	V	0,32	
Hf	Ta	0,62	
Ti	Hf	0,85	

В жидких системах с **большими отрицательными энергиями взаимодействия** разнородных молекул в системе реализуются химические соединения не только в твердом, но и в жидком состоянии. Тогда надо принимать во внимание изменение состава жидкой среды как значимого фактора. Сделать это можно по **теории ассоциированных растворов**, в которых жидкость рассматривается как смесь мономеров и комплексов, связанных реакциями:



Показано, что состав жидкости можно рассчитать простейшим численным методом – делением отрезка пополам.

Состав жидкой фазы, при наличии в ней химических реакций, зависит от аналитической (суммарной) концентрации атомов и температуры. Для иллюстрации этого положения на рис. 1 представлены результаты расчета равновесного состава жидкости с учетом всех известных соединений в системе Al-Ni.

Расчет состава жидкости показал, что коэффициент активности алюминия при его концентрации менее 50 ат.% становится значительно меньше 1. Расчетные значения активности алюминия в никеле близки к экспериментальным (рис.2). Нами также было показано, что в таких расчетах необходимо учитывать все соединения в системе.



Рис.1. Состав расплава Al-Ni при 2000 К

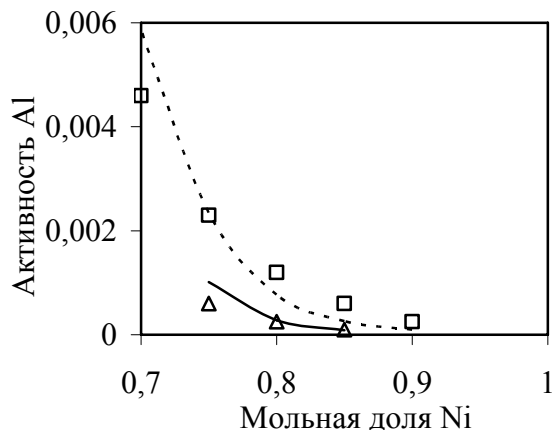


Рис. 2. Активность Al в системе Al-Ni: Δ – эксперимент ; — - расчет (1728 К) □ – эксперимент ; - - - - расчет (1873 К)

Проведена параллель между принятым на практике методом использования коэффициентов активности и варианта полного численного термодинамического анализа. Если в расплаве второй компонент содержится в свободном виде, как это имеет место в системе Al-Ni, то его равновесную концентрацию x можно трактовать как термодинамическую активность a , а отношение x к аналитической концентрации N_0 следует считать коэффициентом активности $\gamma = x/N_0$.

Поскольку данные по коэффициентам активности металлических примесей в системах с интерметаллидами в литературе практически отсутствуют, была проведена оценка значений коэффициентов активности γ для ряда практически важных систем, главным образом силицидов и алюминидов тугоплавких металлов.

На примере системы Ta-N рассмотрено влияние состава **жидкой фазы с химическими соединениями** на коэффициент разделения. В этой системе в равновесном расплаве азот на $3/4$ содержится в виде соединения Ta_2N и на четверть в виде TaN ; свободного азота в расплаве нет. Результаты расчета коэффициента разделения, выполненного с учетом каждого соединения по отдельности и их строгом одновременном учете приведены на рис. 3. Из рисунка следует, что наличие дополнительного соединения в жидкой фазе заметно снижает эффективность процесса разделения.

Данный эффект связан с тем, что равновесное давление над всеми соединениями едино, а не является суммой давлений диссоциации отдельных

веществ. Тем самым наличие одновременно нескольких соединений в жидкой фазе всегда снижает действующую концентрацию примеси, ее равновесное давление, и, следовательно, величину коэффициента разделения.

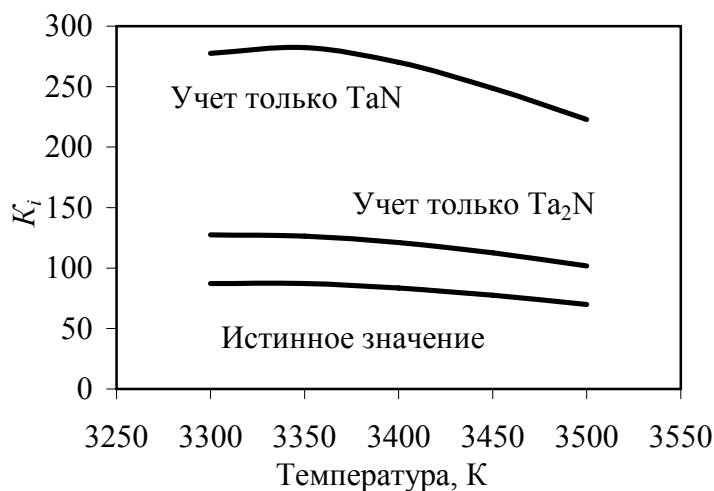


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения в системе Ta-N от температуры при концентрации азота 0,05 масс. %.

Наибольшую сложность имеет моделирование в многокомпонентных системах, в которых примеси взаимодействуют между собой с образованием летучего соединения.

В качестве примера такой системы рассмотрим систему ниобий – кислород – углерод (см. рис. 4).

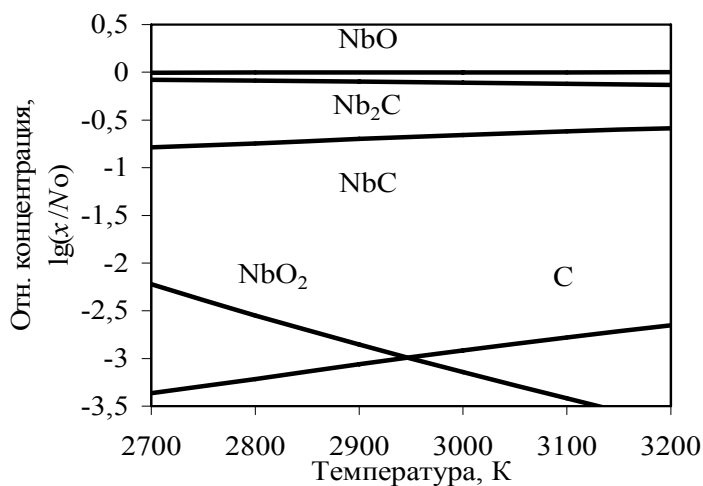


Рис. 4. Зависимость относительных концентраций химических соединений от температуры в предельно разбавленных жидких растворах Nb-C-O при $N_0 < 5$ ат. %.

Практически весь кислород в ниобии находится в виде NbO. Углерод содержится в основном (примерно до 80%) в виде Nb₂C и, до 20%, в виде NbC. Свободный углерод находится в расплаве в незначительных количествах, но его относительную концентрацию можно принимать за коэффициент активности. Температура расплава слабо влияет на его состав. Такое соотношение между равновесными концентрациями соединений углерода наблюдается и у других металлов Va подгруппы.

Расчеты газовой фазы над расплавами ниобия показали, что ее состав достаточно прост (см. табл. 3). Превалирующими компонентами являются CO и NbO. Свободного кислорода в данной системе почти не наблюдается; весьма мало и содержание паров NbO₂.

Равновесные давления над расплавом:
 $Nb = 98,0$ ат.%; $O = 1,0$ % ат; $C = 1,0$ ат.%

T, K	CO	NbO	Nb	NbO ₂	O
2700	5,67	0,95	0,069	0,044	0,010
2800	11,47	2,19	0,209	0,091	0,026
2900	23,55	4,74	0,572	0,185	0,067

Различие в функциональных зависимостях давлений компонентов от состава приводит к тому, что при уменьшении концентрации примесей изменяется основной компонент в газовой фазе. Для примера, на рис.5 показана концентрационная зависимость давлений примесей в системе V-O-C. Как видно, при больших концентрациях главным компонентом является окись углерода, и эффективная очистка идет от обеих примесей. При уменьшении содержания примесей главным газовым компонентом становится монооксид ванадия VO, и эффективность очистки от углерода падает, а при недостатке кислорода и вообще прекращается.

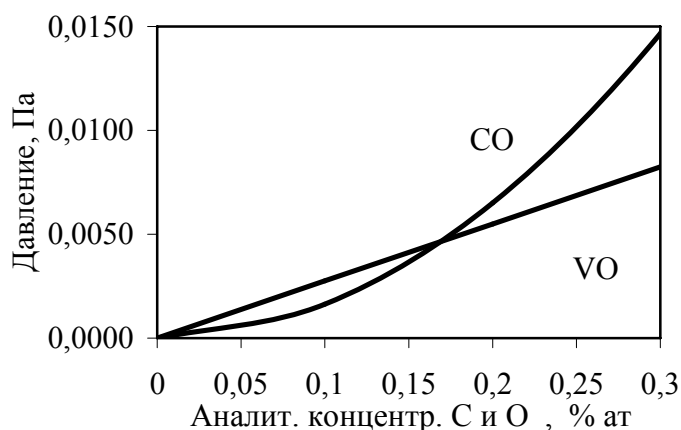


Рис. 5. Концентрационная зависимость равновесных давлений в системе V-C-O с равным содержанием углерода и кислорода при температуре плавления металла.

Равновесные парциальные давления окиси углерода и оксидов металлов сложным образом зависят как от абсолютных концентраций примесей, так и от их относительных содержаний. Это сказывается на эффективности очистки при вакуумной плавке (см. рис. 6).

Из выполненных расчетов систем V-O-C и Nb-O-C следует, что температурная зависимость коэффициента разделения кислорода и углерода незначительна. Однако это не свидетельствует о слабой зависимости степени очистки металлов от этих примесей, т.к. согласно исследованиям А.В.Елютина она определяется произведением коэффициента разделения на величину относительной потери массы вещества, которая в свою очередь сильно зависит от температуры плавки.

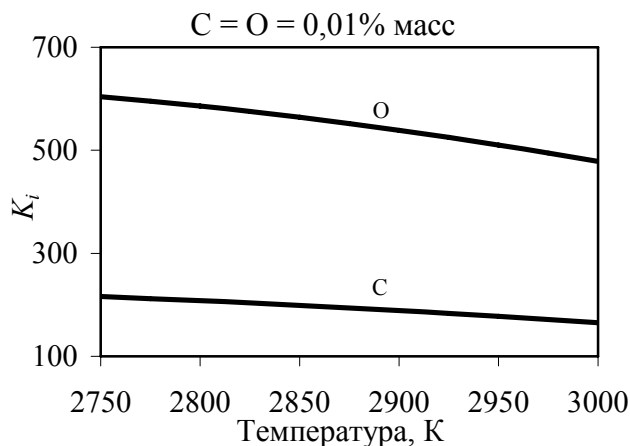


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов разделения в системе Nb-C-O при одинаковых начальных концентрациях углерода и кислорода

В третьей главе описывается математическая модель поведения примесей при **динамической вакуумной плавке**, при которой глубокая очистка от примесей происходит не только за счет их удаления в вакуум, но и в результате перекристаллизации металла.

Теория рафинирования металлов при динамической вакуумной плавке ранее разрабатывалась в основном применительно к зонной плавке. Однако, поскольку различные виды динамической вакуумной плавки имеют общие признаки, определяющие процесс массопереноса при плавлении и рафинировании металла, то поведение компонентов в различных видах динамической вакуумной плавки описывается общими физико-химическими закономерностями.

Анализ известных аналитических методик учета испарения примеси в процессе зонного рафинирования показал, что они имеют существенные ограничения, связанные, в первую очередь, с невозможностью получить аналитическое выражение для распределения примесей по длине слитка в случае, когда коэффициент разделения рассматриваемой примеси зависит от содержания в металле другой примеси. В этом случае единственный путь моделирования процесса рафинирования металла от примесей – численные расчеты в многокомпонентной системе.

Была разработана **методика численного расчета распределения примесей** по длине слитка при различных видах динамической вакуумной плавки с учетом испарения как рафинируемого металла, так и взаимодействующих между собой примесей.

При выводе уравнений, описывающих распределение примесей по слитку в процессе вакуумной динамической плавки металлов, были приняты следующие **допущения**:

- диффузия в твердой фазе полностью отсутствует;
- испарение примеси происходит только из жидкой фазы;
- диффузия в расплаве проходит полностью и распределение примеси в жидкой фазе однородно;

- коэффициент распределения K_i^p , учитывающий перераспределение примеси между жидкой и твердой фазами, не зависит от концентрации;
- объемного изменения при плавлении и кристаллизации не происходит;
- плотность расплава $\rho^{жс}$ в процессе плавки не изменяется.

Учет изменения объема расплава и площади поверхности испарения проводился через величину **относительной потери массы** (в молях) ψ . При малых потерях можно считать, что относительные изменения геометрических характеристик слитка и расплавленной зоны составляют (рис.7): площади поперечного сечения слитка $S - \psi$, среднего диаметра расплавленной зоны $- \psi/4$, диаметра слитка $d - \psi/2$, площади поверхности испарения $F - \psi/4$.

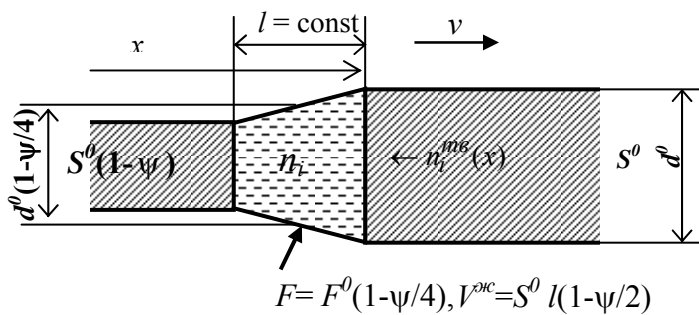


Рис. 7. Схема изменений геометрических характеристик слитка при зонной плавке.

Были получены уравнения материального баланса примеси в расплавленной зоне с координатой фронта плавления x для начального, среднего и конечного участков слитка:

$$1. 0 \leq x < l \quad a) \quad dn_i^{жс} = \left[\left(1 + \frac{\psi'}{2}\right) n_i^{жс}(x) - \left(1 - \frac{\psi'}{2}\right) n_i^{жс} - K_i \Psi' n_i^{жс} \right] \cdot \frac{dx}{x}, \quad (8)$$

$$\text{где } \psi' = \Psi \cdot \left(\frac{x}{l}\right)$$

$$б) \quad dn_i^{жс} = -n_i^{жс} (K_i - 1) \varphi dt, \quad \text{где } \varphi = \frac{U_{\Sigma} F}{m^{жс}} = \frac{U_{\Sigma} A Me}{\rho^{жс} l} g$$

$$2. l \leq x \leq L, \quad dn_i^{жс} = \left[\left(1 + \frac{\Psi}{2}\right) n_i^{жс}(x) - K_i^p \left(1 - \frac{\Psi}{2}\right) n_i^{жс} - K_i \Psi n_i^{жс} \right] \cdot \frac{dx}{l}, \quad (9)$$

$$3. L < x < L + l, \quad dn_i^{жс} = \left[\left(1 + \frac{\Psi'}{2}\right) n_i^{жс} - K_i^p \left(1 - \frac{\Psi'}{2}\right) n_i^{жс} - K_i \Psi' n_i^{жс} \right] \cdot \frac{dx}{L + l - x}, \quad (10)$$

$$\text{где } \psi' = \Psi \cdot \left(\frac{L + l - x}{l}\right)$$

Учитывалось, что начало плавки в зависимости от ее вида может описываться разными уравнениями. В случае классической зонной плавки фронт плавления перемещается от самого начала слитка, а в случае, например, бестигельной зонной плавки начальный участок длиной l предварительно проплавляется за определенное время.

Уравнение для средней части слитка совпадает, если не учитывать изменение поверхности испарения, с уравнением, полученным А.В.Елютиным.

Расчет распределения примесей по длине слитка производится пошагово с шагом dx от 0 до $L+l$, при этом на каждом шаге рассчитываются значения относительной потери массы Ψ и коэффициента разделения K_i .

Концентрация примеси в кристаллизующейся части слитка:

$$n_i^{мс}(x-l) = K_i^p n_i^{жс} \quad (11)$$

Относительная потеря массы вещества при перемещении зоны со скоростью v рассчитывается по формуле:

$$\Psi = \frac{U_{\Sigma} A_{Me}}{\rho^{жс} v} \cdot \frac{F^0}{S^0} \left(1 + \frac{\Psi}{4}\right) \cong \frac{U_{\Sigma} A_{Me}}{\rho^{жс} v} \cdot g, \quad (12)$$

где g – геометрический фактор, который зависит от типа плавки, суммарная скорость испарения металла и примесей U_{Σ} вычисляется как

$$U_{\Sigma} = \sum_j U_j = \sum_j \frac{v_j \gamma_j p_j^o}{\sqrt{2\pi R M_j T_{исп}}}. \quad (13)$$

где p_{Me}^o – равновесное давление пара рафинируемого металла при температуре плавки металла $T_{исп}$, v_j – стехиометрический коэффициент.

Разработанная методика позволяет проводить расчет распределения примесей по длине слитка в **многокомпонентных системах**. Ограничимся рассмотрением рафинирования металла одновременно от двух примесей. Проведенный анализ возможных механизмов удаления примесей в вакуум с учетом обратимости процесса испарения, а также возможных химических реакций взаимодействия примесей с основным металлом и между собой, показал, что в большинстве случаев зависимость коэффициентов разделения K_1 и K_2 от концентраций (мольных долей) примесей N_1 и N_2 можно описать следующими выражениями:

$$K_1 = \frac{U_1}{U_{\Sigma}} \cdot \frac{1}{N_1}, \quad K_2 = \frac{U_2}{U_{\Sigma}} \cdot \frac{1}{N_2}, \quad (14)$$

где скорости испарения рассчитываются по формулам:

$$U_1 = a(C_1 P_1^o \sqrt{1/M_1} N_1^{n_1} + C_2 P_2^o \sqrt{1/M_2} N_1^{n_2} N_2^{n_3} - C_{осм} P_{осм} \sqrt{1/M_{осм}} \cdot \sqrt{T/T_k})$$

$$U_2 = a(C_2 P_2^o \sqrt{1/M_2} N_1^{n_2} N_2^{n_3} + C_3 P_3^o \sqrt{1/M_3} N_2^{n_4}),$$

$$U_{\Sigma} = a(C_{11} C_1 P_1^o \sqrt{1/M_1} N_1^{n_1} + C_{22} C_2 P_2^o \sqrt{1/M_2} N_1^{n_2} N_2^{n_3} + C_{33} C_3 P_3^o \sqrt{1/M_3} N_3^{n_4} - C_{осм} P_{осм} \sqrt{1/M_{осм}} \cdot \sqrt{T/T_k} + C_4 P_{Me}^o \sqrt{1/M_{Me}} (1 - N_1 - N_2)).$$

Здесь $a = \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}}$;

P_1^0, P_2^0, P_3^0 – равновесные давления паров примесей и их летучих соединений при $N_1 = N_2 = 1$;

P_{Me}^0 – равновесное давление пара рафинируемого металла;

$P_{ост}$ – остаточное парциальное давление пара примеси в вакуумной;

$M_1, M_2, M_3, M_{Me}, M_{ост}$ – массы испаряющихся молекул (атомов) и остаточного газа;

T_k – температура стенок вакуумной камеры;

C_j – коэффициенты, зависящие от механизмов испарения;

$C_{ост}$ – коэффициент, равный числу атомов примеси в молекуле остаточного газа.

Таковыми зависимостями можно описать большинство возможных случаев удаления примесей в вакуум, если количество молекулярных механизмов испарения для каждой примеси не превышает двух.

Для расчета потери вещества при бестигельной зонной плавке в разреженной атмосфере инертного газа предлагается использовать **сферическую модель массопереноса**, считая, что поток вещества с цилиндрической поверхности расплавленной зоны длиной, близкой к диаметру слитка, равен потоку со сферической поверхности равной площади.

Поток вещества в **молекулярном режиме**:

$$J_{мол} = P^0 \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi A_{Me} R T_{исп}}} \cdot 4\pi r_0^2 = 4\pi r_0^2 a_{исп} P^0. \quad (15)$$

Скорость массопереноса в **вязкостном режиме** течения газа определяется разностью равновесного давления пара P_0 и реального P . Для расчета потока вещества в вязкостном режиме необходимо численно решить относительно P уравнение, учитывающее не только диффузионный поток, но и конвективный поток Стефана:

$$J_{вязк} = \sqrt{\frac{1}{2\pi A_{Me} R T_{исп}}} \cdot 4\pi r_0^2 \cdot (P^0 - P) = \frac{4\pi P}{R} \cdot \ln\left(\frac{P_{ост} - P_{конд}}{P_{ост} - P}\right) \int_{r_0}^{r_1} \left(\frac{T(r)}{D(r)}\right) \cdot \left(\frac{1}{r^2}\right) \cdot dr \quad (16)$$

Из-за высокой температуры плавки необходимо учитывать температурную зависимость коэффициента диффузии и изменение температуры газа по радиусу, для чего решалась соответствующая теплофизическая задача.

В **переходном режиме** течения газа, когда длина свободного пробега равна λ , а эффективный диаметр камеры - $d_{эфф}$:

$$J_{перех} = J_{мол} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda + d_{эфф}} \right) + J_{вяз} \cdot \left(\frac{d_{эфф}}{\lambda + d_{эфф}} \right) \quad (17)$$

Проанализировано влияние состава и давления остаточных газов, а также размеров расплавленного образца на скорость испарения. Полученные значения скорости испарения некоторых тугоплавких металлов в разреженной атмосфере соответствуют экспериментальным данным, что подтверждает справедливость разработанной методики (рис. 8).

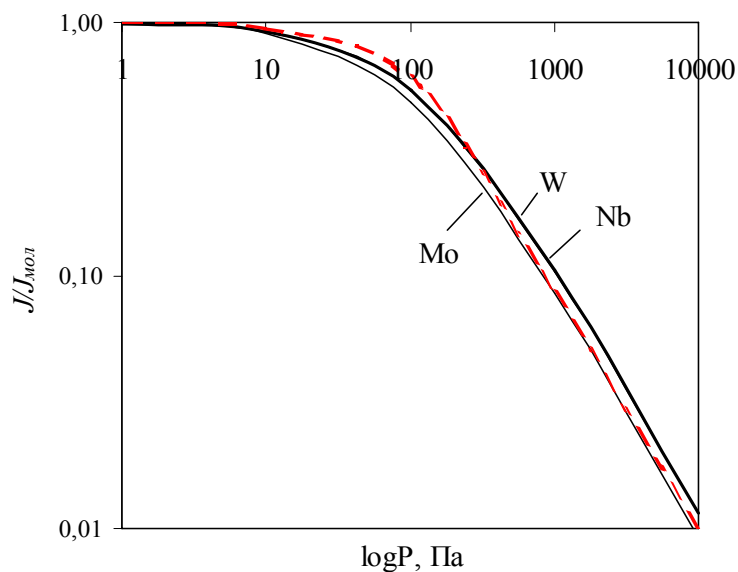


Рис. 8. Относительная скорость испарения $J/J_{мол}$ в зависимости от давления остаточного газа (Ar):
W – 3073 К,
Mo – 2173 К,
Nb – 2373 К,
(---) – эксперимент (Mo)

Поскольку в вязкостном режиме массопереноса скорость испарения зависит от диаметра молекул испаряющегося вещества, то коэффициент разделения металла и примеси при испарении в разреженной атмосфере будет зависеть от соотношения диаметров молекул металла и примеси. Численные расчеты показали, что коэффициент разделения Al в Nb (коэффициент активности принимался равным 0,01) при 10 и 100 Па давлении остаточного газа (аргона) 10 и 100 Па увеличивается по сравнению с испарением в вакуум примерно на ~30%.

Разработанную методику расчета скорости испарения вещества можно использовать для расчета потерь и степени очистки металлов от легколетучих примесей в процессе некоторых видов плавки в разреженной атмосфере.

Четвертая глава посвящена описанию программы «ЗОНИС», разработанной для реализации методики численного моделирования процесса рафинирования металлов при динамической вакуумной плавке. Программа имеет характерные особенности и позволяет:

- рассчитывать распределение двух и более примесных элементов по длине слитка с учетом взаимодействия примесей между собой и матрицей;
- учитывать специфические различия основных видов динамической вакуумной плавки (режим начала плавки, геометрический фактор и др.);
- проводить расчеты для любого количества проходов зоны с учетом изменения диаметра слитка;
- проводить расчеты для основных типов концентрационных зависимостей коэффициента распределения;
- учитывать частичное обращение процесса удаления примеси;
- рассчитывать эффективный коэффициент распределения примеси.

Программа имеет интерактивный, интуитивно понятный интерфейс с максимальной автоматизацией вычислений. Наличие встроенной базы данных упрощает проведение расчетов.

В базе данных хранятся значения коэффициентов распределения в двойных системах; коэффициенты полиномов уравнений температурной зависимости давлений пара металлов, физические характеристики химических элементов и термодинамические данные, необходимые для проведения расчетов. Заполнение базы проводилось на основе сравнительного анализа данных по различным источникам, отборе внутренне согласованных величин, а также теоретической оценки недостающих или противоречивых данных.

В пятой главе рассмотрены примеры моделирования процесса зонного рафинирования некоторых тугоплавких металлов.

С целью проверки правильности работы алгоритма программы проведено сравнение расчетных значений степеней очистки ниобия и ванадия от **металлических примесей**, полученных нами, с результатами расчетов по аналитическим выражениям А.В.Елютина. Было показано, что разработанная модель и программа адекватно описывают процесс рафинирования от металлических примесей, когда коэффициент разделения не зависит от концентрации примеси.

Методом численного моделирования изучен процесс рафинирования **ниобия от азота**. Азот является одной из наиболее трудноудаляемых примесей в ниобии. Коэффициент разделения в случае обратимого удаления азота в молекулярном состоянии описывается выражением:

$$K_i = \frac{2N_N^2 p_{N_2}^o \sqrt{\frac{1}{M_{N_2}}} - 2p_{ocm} \sqrt{\frac{1}{M_{ocm}}} \sqrt{\frac{T}{T_k}}}{N_N^2 p_{N_2}^o \sqrt{\frac{1}{M_{N_2}}} + (1 - N_N) p_{Nb}^o \sqrt{\frac{1}{M_{Nb}}}} \cdot \frac{1}{N_N}, \quad (18)$$

где $p_{N_2}^o$ - формальное равновесное давление азота при $N_N = 1$.

Исходя из условия $K_i = 1$, определены предельные концентрации примеси азота в расплаве ниобия при различных парциальных давлениях остаточного газа (рис. 9): при $P_{\text{ост}} = 10^{-6}$ Па $C_{(\text{ж})\text{пред}} = 2 \cdot 10^{-3}$ ат. % N и при $P_{\text{ост}} = 10^{-4}$ Па $C_{(\text{ж})\text{пред}} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ ат. % N.

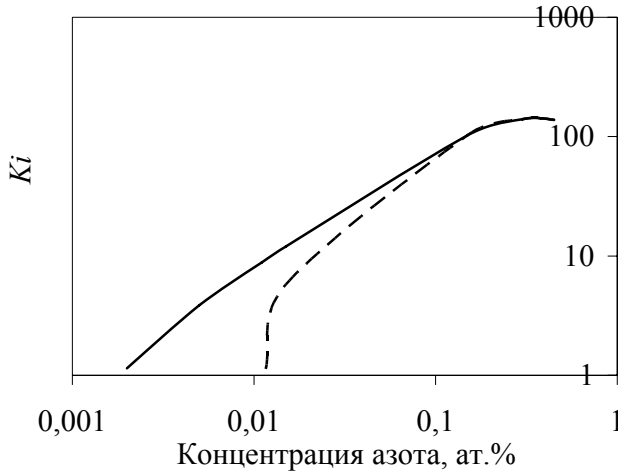


Рис. 9. Коэффициент разделения азота при $T = 2950$ К в зависимости от концентрации примеси в расплаве при различном остаточном давлении в камере:
 — $P_{\text{ост}} = 10^{-6}$ Па;
 ---- $P_{\text{ост}} = 10^{-4}$ Па.

Получаемый при зонной плавке металл в результате перекристаллизации будет содержать меньшее количество азота, которое определяется величиной коэффициента распределения: $C_{(\text{тв})\text{пред}} = K_{\text{эф}}^p \cdot C_{(\text{ж})\text{пред}}$.

Было показано, что при рафинировании ниобия от азота:

- увеличение числа проходов не приводит к существенному улучшению очистки при $P_{\text{ост}} = 10^{-4}$ Па и исходном содержании азота менее 0,005 ат. %;
- для увеличения степени очистки ниобия при содержании азота менее 0,01 ат. % необходимо проводить плавку в вакууме лучше, чем 10^{-4} Па;
- уменьшение скорости движения зоны приводит к неравномерному распределению этой примеси по длине слитка.

Наибольшее внимание в работе было уделено моделированию рафинирования металлов от взаимодействующих между собой примесей. В качестве примера рассмотрим рафинирование ниобия от примесей **кислорода и углерода**.

С учетом того, что как было показано во второй главе, кислород удаляется в виде NbO и CO, а углерод – в виде CO, коэффициенты разделения кислорода и углерода описываются следующими уравнениями:

$$K_O = \frac{U_O}{U_O + U_C + U_{Nb}} \frac{1}{N_O}; \quad K_C = \frac{U_C}{U_O + U_C + U_{Nb}} \frac{1}{N_C}, \quad \text{где} \quad (19)$$

$$U_O = a \left(N_O p_{NbO}^o \sqrt{1/M_{NbO}} + N_O N_C p_{CO}^o \sqrt{1/M_{CO}} - 2 p_{O_2}^{\text{ост}} \sqrt{T/(T_k M_{O_2})} \right)$$

$$U_C = a \left(N_O N_C p_{CO}^o \sqrt{1/M_{CO}} \right)$$

$$U_{Nb} = a \left(p_{Nb}^o (1 - N_O - N_C) \sqrt{1/M_{Nb}} + N_O p_{NbO}^o \sqrt{1/M_{NbO}} \right)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}};$$

$$p_{NbO}^{\circ} = \exp(0,00773 * T - 20,889), \quad p_{CO}^{\circ} = \exp(0,00705 * T - 17,310). \quad (20)$$

При моделировании учитывалось отклонение эффективного коэффициента распределения от равновесного по формулам:

$$K_{эфф}^p = \frac{1}{1 + [(1/K_0^p) - 1]e^{-v\delta/D}}, \quad \text{где } K_0^p(O) \approx 0,1; \quad K_0^p(C) \approx 0,53.$$

Принималось, что коэффициент диффузии $D = 1 \cdot 10^{-4}$ см²/сек, толщина пограничного слоя $\delta = 0,05$ см. При скорости перемещения зоны $v = 2$ мм/мин для кислорода $K_{эфф}^p = 0,37$, для углерода $K_{эфф}^p = 0,86$.

Показано, что эффективность очистки ниобия от углерода при исходной концентрации кислорода менее $1 \cdot 10^{-2}$ ат.% становится незначительной. При пятикратном превышении концентрации кислорода над углеродом степень очистки ниобия от кислорода практически перестает зависеть от его концентрации в исходном металле (рис. 10).

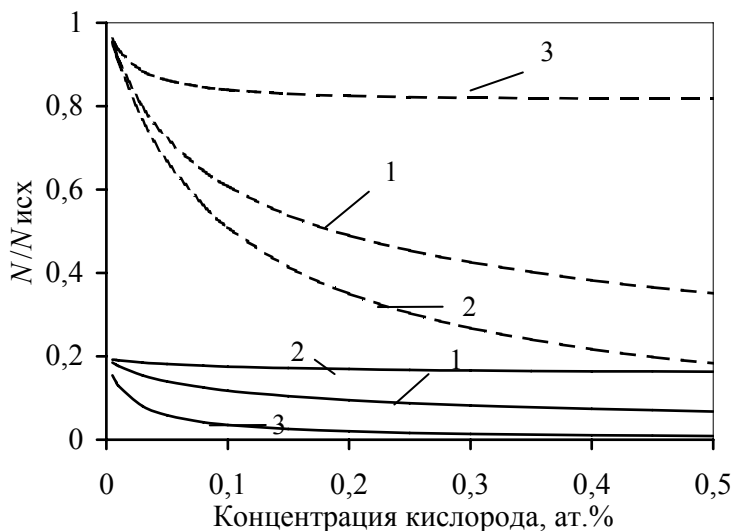


Рис.10. Зависимость степени очистки ниобия от кислорода (—) и углерода (- - -) от исходного содержания кислорода при различных количествах углерода:
1 – $N_O/N_C = 1:1$;
2 – $N_O/N_C = 5:1$;
3 – $N_O/N_C = 1:5$

Эффективность очистки ниобия от углерода слабо зависит от температуры, в отличие от поведения кислорода (рис. 11) .

Исследование влияния парциального давления кислорода в камере на процесс рафинировочной плавки ниобия показало, что при давлениях $2 \cdot 10^{-3}$ Па и $2 \cdot 10^{-2}$ Па предельное содержание кислорода в металле составляет 0,005 ат.% и 0,05 ат.% соответственно (рис. 12). Это согласуется с тем, что в установках, оснащенных паромасляными диффузионными насосами, осуществима очистка ниобия до 0,05 ат.% O_2 . Повышение остаточного давления кислорода в камере приводит к заметному улучшению очистки ниобия от углерода.

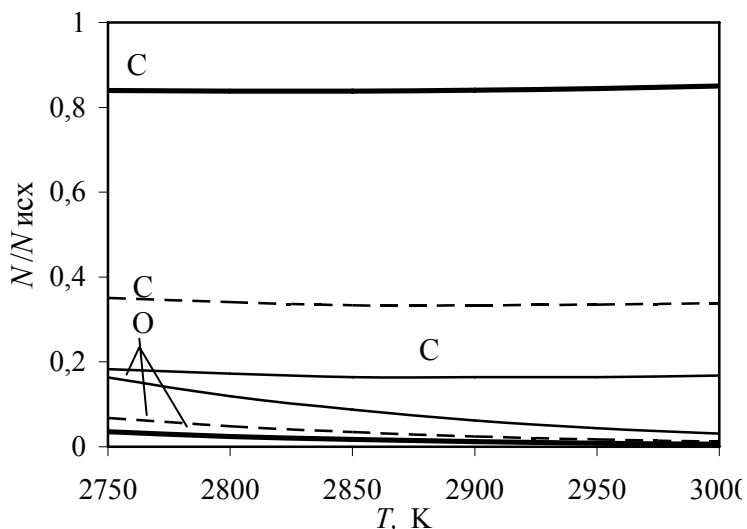


Рис. 11. Степень очистки ниобия от кислорода и углерода в зависимости от температуры плавки при различном исходном содержании примесей:
 (----) – O-0,5ат.%, C-0,5ат.%;
 (—) – O-0,5ат.%, C-0,1ат.%;
 (—) – O-0,1ат.%, C-0,5ат.%.

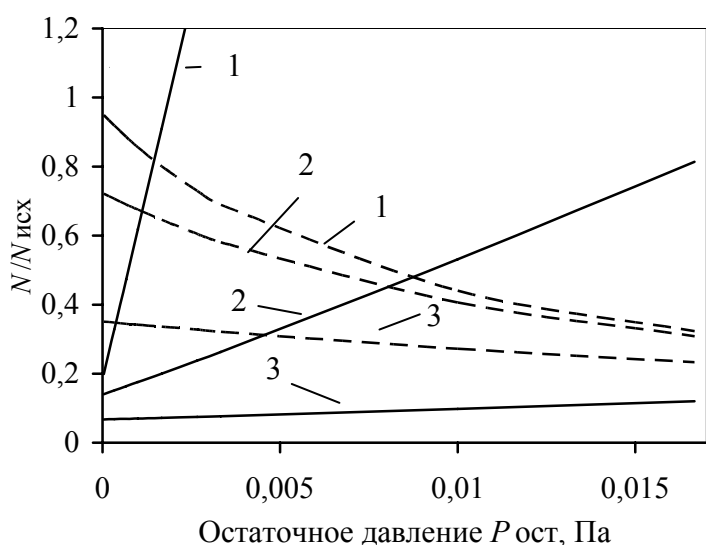


Рис. 12. Зависимость степени очистки ниобия от кислорода (—) и углерода (---) в результате зонной плавки при 2750 К от давления остаточного кислорода при исходном содержании углерода 0,005 ат.% C и различных содержаниях кислорода:
 1 – 0,005 ат.% O;
 2 – 0,05 ат.% O;
 3 – 0,5 ат.% O.

Показано, что высокая скорость удаления кислорода из расплава ниобия и близкое к единице значение коэффициента разделения углерода способствуют тому, что распределение этих примесей по длине слитка практически равномерное, за исключением самого начального участка.

Показано, что полученные расчетные результаты численного моделирования процесса рафинировочной зонной плавки ниобия достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным (табл. 4).

Изучение системы V-O-C показало, что оксид ванадия VO при температуре плавления обладает существенно меньшей летучестью по сравнению с NbO. Также невелико и давление оксида углерода над расплавом ванадия. Все это приводит к существенно меньшему удалению примесей кислорода и углерода при вакуумной плавке ванадия по сравнению с ниобием и неравномерному распределению примесей по длине слитка (рис.13).

Таблица 4

Расчетные и экспериментальные данные по рафинированию ниобия бестигельной зонной плавкой ($T = 2950 \text{ K}$, $v = 2 \text{ мм/мин}$, $n = 1$)

Примесь	Содержание примесей (10^{-4} масс.%)	Степень очистки $N/N_{исх}$		Коэффициенты для расчета	
		Эксперимент	Расчет	K^p	K_i
O	2000	0,05	0,05	0,37	43
C	30	0,1	0,065	0,857	461
N	10	0,4	0,6	0,3	5,9
Si	30	0,33	0,50 0,25	0,37 0,37	11^1 33^2

Примечание: ¹, ² - расчет степени очистки ниобия от кремния проводился по двум различным методикам определения коэффициента разделения.

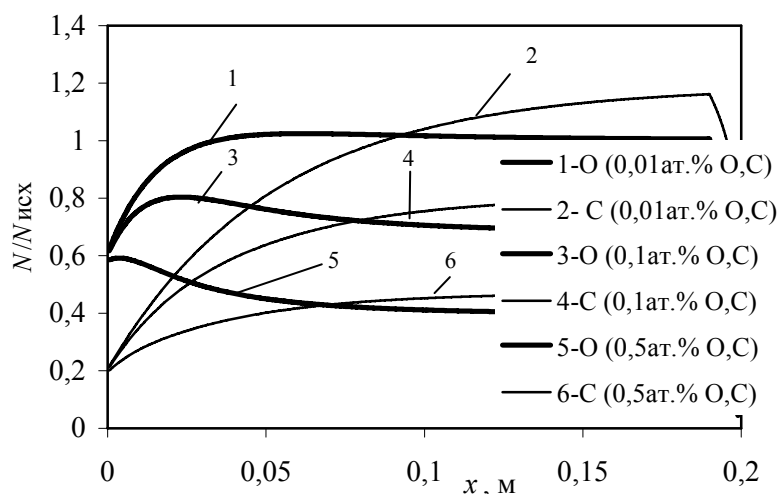


Рис. 13. Распределение кислорода и углерода в слитке ванадия при разных содержаниях кислорода и углерода ($T=2300 \text{ K}$; $v=1 \text{ мм/мин}$; $K^p_{\text{O}} = 0,6$; $K^p_{\text{C}} = 0,2$; $P_{\text{ост}} = 0$).

Изучение влияния присадки лантана на процесс рафинирования циркония при динамической вакуумной плавке показало, что при больших скоростях плавки, когда коэффициент разделения существенно отличается от равновесного, очистить цирконий от кислорода даже при большом избытке лантана затруднительно. Следовательно, динамическую вакуумную плавку циркония в присутствии лантана желательно проводить при низкой скорости плавки.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Основным результатом настоящей работы является разработка методического, математического и программного обеспечения для определения оптимальных технологических условий получения чистых тугоплавких металлов при динамической вакуумной плавке путем теоретического исследования поведения примесей в системах с химическим взаимодействием компонентов в жидкой и парогазовой фазах и частичной обратимостью процесса.

2. Создана и практически обоснована физико-химическая модель процессов вакуумной плавки, которая сводится к следующим положениям:

а) для систем с положительным или небольшим отрицательным отклонением от закона Рауля необходимо учитывать неидеальность жидкого раствора; достаточным приближением является модель регулярных растворов;

б) для систем с большими отрицательными отклонениями от закона Рауля, характеризующихся образованием химических соединений, необходим расчет состава жидкости с учетом всех известных соединений; достаточной является модель идеальных ассоциированных растворов.

3. Показано, что наличие одновременно нескольких соединений примеси в жидкой фазе снижает ее равновесное давление, и, следовательно, величину коэффициента разделения.

4. Получены расчетные значения равновесных коэффициентов распределения и разделения для ряда практически важных систем, экспериментальные данные по которым отсутствуют в литературе.

5. Разработана методика численного расчета распределения примесей по длине слитка для основных видов динамической вакуумной плавки, позволяющая проводить расчеты в многокомпонентных системах при различных функциональных зависимостях коэффициента разделения от концентраций примесей с учетом изменения объема и поверхности испарения во время процесса. Для реализации методики составлена интерактивная компьютерная программа «ЗОНИС», использующая собственную встроенную базу данных, необходимых для проведения расчетов.

6. Проведены вычислительные эксперименты по изучению влияния технологических режимов плавки и исходного содержания примесей на эффективность рафинирования ниобия, тантала, ванадия и циркония от металлических и газообразующих примесей. Исследования показали, что эффективность очистки ниобия от углерода при исходной концентрации кислорода менее $1 \cdot 10^{-2}$ ат.% становится незначительной. При пятикратном превышении концентрации кислорода над углеродом степень очистки

ниобия от кислорода практически перестает зависеть от его концентрации в исходном металле. Эффективность очистки ниобия от углерода слабо зависит от температуры в отличие от кислорода.

7. Изучено влияние остаточного давления в камере на степень очистки ниобия от примесей азота, кислорода и углерода и определены предельные концентрации примесей азота и кислорода в ниобии при различных остаточных давлениях.

8. Разработана методика численного расчета скорости испарения вещества в разреженной атмосфере применительно к условиям динамической вакуумной плавки с учетом стефановского конвективного потока, пересыщения газовой фазы и неравномерного распределения температуры в камере.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Елманов Г.Н., Нечаев В.В., Зо У. Термодинамика расплавов алюминидов никеля. // Новые градиентные и слоистые композиты: Матер. IV науч.-практ. конф. материаловедческих обществ России (Ершово, 21 – 24 нояб. 2006 г.). М.: МИФИ, 2006, с. 108-109.
2. Елманов Г.Н., Нечаев В.В., Зо У. Моделирование процесса зонного рафинирования материалов с учетом испарения примесей. // В сборнике научных трудов: Научная сессия МИФИ-2007, М: МИФИ, том 9, с.61.
3. Елманов Г.Н., Нечаев В.В., Зо У. Термодинамика металлических расплавов при сильном взаимодействии компонентов. // В сборнике научных трудов: Научная сессия МИФИ-2007, М: МИФИ, том 9, с.105-106.
4. Елманов Г.Н., Нечаев В.В., Зо У. Моделирование рафинировочной вакуумной плавки с химическим взаимодействием примесей. // Физика и химия обработки материалов, 2007, № 2, с.74-79.