

Федеральное агентство по образованию  
Российской Федерации  
Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет)

Г. Н. Елманов, В.В. Нечаев

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ВАКУУМНОЙ ПЛАВКИ МЕТАЛЛОВ**

**Лабораторный практикум**

Рекомендовано УМО  
«Ядерная физика и технологии»  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 669.187.52(76)

ББК 34.33я7

Е 52

Елманов Г.Н., Нечаев В.В. Моделирование процессов вакуумной плавки металлов: Лабораторный практикум. М.: МИФИ, 2008. – 48 с.

В пособии изложены основные принципы математического моделирования процесса рафинирования металлов при динамической вакуумной плавке. Приведено описание компьютерной программы ЗОНИС, предназначенной для выполнения численных расчетов процессов рафинирования. Даны практические задания по оценке эффективности рафинирования металлов вакуумной плавкой и определению распределения металлических и газообразующих примесей по длине слитка после зонной плавки.

Предназначено для студентов МИФИ, обучающихся по специальностям «Физика металлов» и «Физика конденсированного состояния». Используется в дисциплинах «Моделирование технологических процессов» и «Технология обработки материалов».

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент: доктор химических наук, профессор В.В. Сергиевский

© *Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет), 2008*

ISBN 978-5-7262-0950-0

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ</b> .....	4
<b>ЦЕЛЬ РАБОТЫ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1. РАФИНИРОВОЧНАЯ ВАКУУМНАЯ ПЛАВКА МЕТАЛЛОВ</b> .....	5
<b>2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКЕ</b> .....	8
2.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ .....	8
2.1.1. Коэффициент распределения примеси при межфазном равновесии жидкость-кристалл .....	8
2.1.2. Коэффициент разделения примеси при межфазном равновесии жидкость-пар .....	11
2.2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВАКУУМНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ .....	21
2.2.1. Уравнения материального баланса примеси .....	21
2.2.2. Алгоритм численного расчета распределения примеси по длине слитка .....	30
2.2.3. Частные случаи моделирования процесса зонной плавки .....	31
<b>3. ПРОГРАММА ЗОНИС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАФИНИРОВОЧНОЙ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКИ</b> .....	36
3.1. ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММЫ .....	36
3.2. ПАРАМЕТРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ .....	36
3.3. ИНТЕРФЕЙС ПРОГРАММЫ .....	39
<b>4. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ</b> .....	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ .....	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОННОЙ ПЛАВКИ С УЧЕТОМ ИСПАРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА .....	45
<b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</b> .....	46
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	47

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $A_{Me}$  – атомная масса металла;
- $D$  – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе;
- $d$  – диаметр слитка;
- $d^0$  – начальный диаметр слитка;
- $F$  – площадь поверхности испарения;
- $g$  – безразмерный геометрический фактор,  $g = F^0 / S^0$ ;
- $K_i$  – коэффициент разделения примеси между паровой и жидкой фазами;
- $K_i^p$  – коэффициент распределения примеси между жидкой и твердой фазами;
- $K_{эф}^p$  – эффективный коэффициент распределения;
- $L$  – длина слитка;
- $l$  – длина расплавленной зоны;
- $M_i$  – молекулярная масса испаряющегося вещества;
- $M_{ост}$  – молекулярная масса остаточного газа;
- $N_i$ ,  $N_i^{пар}$  – концентрация примеси в расплаве и паре, мольные доли;
- $n_i^ж$  – концентрация примеси в расплаве, моль/м<sup>3</sup>;
- $n_i^{тв}(x)$  – концентрация примеси в твердой фазе на фронте плавления, моль/м<sup>3</sup>;
- $\bar{p}_i$  и  $\bar{p}_{Me}$  – парциальные равновесные давления примеси и металла;
- $p_i^0$  и  $p_{Me}^0$  – равновесные давления паров чистых компонентов;
- $p_i^{ост}$  – парциальное давление остаточного газа примеси в камере;
- $S$  – площадь поперечного сечения слитка;
- $T_{исп}$  – температура плавки (испарения), К;
- $T_k$  – температура стенок камеры, К;
- $v$  – скорость роста кристалла (перемещения зоны);
- $U_i$ ,  $U_{Me}$  – скорости испарения примеси и основного металла, моль/(м<sup>2</sup> · с);
- $x$  – координата фронта плавления;
- $x'$  – координата фронта кристаллизации;
- $\gamma_i$  и  $\gamma_{Me}$  – коэффициенты активности примеси и основного металла;
- $\delta$  – толщина диффузионного слоя;
- $v_i^{ост}$  – число атомов примеси в молекуле остаточного газа;
- $\rho^ж$  – удельная плотность расплава;
- $\psi$  – относительная потеря массы вещества.

## **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Целью работы является проведение термодинамической оценки эффективности рафинирования от металлических и газообразующих примесей при вакуумной плавке металлов, ознакомление с методами математического моделирования процесса рафинирования при динамической (в том числе и зонной) вакуумной плавке, а также исследование влияния различных технологических параметров на распределение примесей по длине слитка с помощью программы моделирования ЗОНИС.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Различные варианты вакуумной плавки металлов для их глубокой очистки являются в настоящее время наиболее распространенными промышленными схемами. Постоянный рост цен на исходные материалы увеличивает затраты на проведение натурных экспериментов для оптимизации технологии с целью удовлетворения непрерывно повышающихся требований к чистоте продукции. Такое положение вызывает потребность в использовании методов математического моделирования, в замене реальных экспериментов на вычислительные. Одной из универсальных компьютерных программ такого моделирования является программа ЗОНИС, разработанная на кафедре физических проблем материаловедения МИФИ, позволяющая проводить расчеты для широкого круга примесей, и которая используется в данном практикуме.

## **1. РАФИНИРОВОЧНАЯ ВАКУУМНАЯ ПЛАВКА МЕТАЛЛОВ**

Несмотря на многообразие различных видов вакуумной плавки и их аппаратного оформления, по характеру массообмена они могут быть сведены к двум основным видам, которые в дальнейшем будем условно называть «статической» и «динамической» плавками.

В первом случае процесс плавки сводится к тому, что вся масса подвергаемого рафинированию материала одновременно расплавляется в тигле, выдерживается в жидком состоянии заданный промежуток времени и затем одновременно кристаллизуется в пла-

вильном тигле или изложнице. При этом происходит удаление в вакуум летучих и газообразующих примесей.

Во втором случае материал непрерывно или дискретно вводится в расплав, масса которого существенно меньше общей массы проплавляемого материала, и из которого в непрерывном режиме выводится закристаллизовавшаяся часть расплава. При динамической вакуумной плавке глубокая очистка от примесей происходит не только за счет их удаления в вакуум, но и в результате перекристаллизации металла.

К первому виду относится гарнисажная плавка с электронно-лучевым и плазменным нагревом, электродуговая плавка с нерасходуемым электродом, тигельная индукционная плавка и др. Ко второму – электронно-лучевая и электродуговая плавка с расходуемым электродом с непрерывной наплавкой слитка, а также зонная плавка в различных вариантах. Схемы массопереноса в различных видах динамической вакуумной плавки приведены на рис. 1.

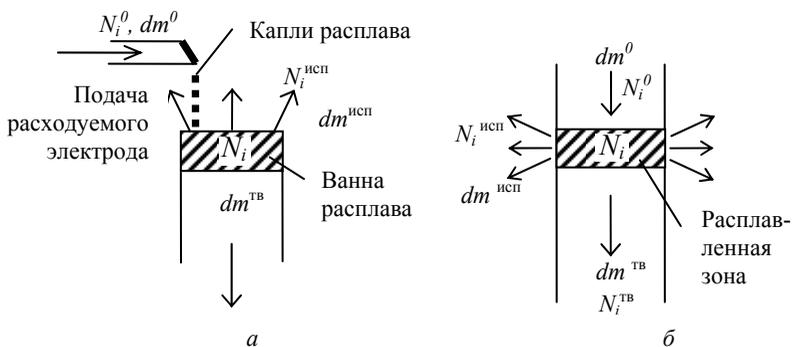


Рис. 1. Схемы массопереноса в различных видах динамической вакуумной плавки (а – плавка с расходуемым электродом, б – зонная плавка):

$dm^0, dm^{исп}, dm^{ме}$  – изменения массы примеси (в молях) в расплаве за счет введения в него исходного материала, испарения и кристаллизации слитка соответственно;  $N_i^0, N_i, N_i^{ме}, N_i^{исп}$  – концентрация примесного компонента  $i$  (в мольных долях) в исходном материале, расплаве, в кристаллизующейся части слитка и в паре соответственно

Исходя из этой схемы следует заключить, что различные виды динамической вакуумной плавки имеют общие признаки, определяющие процесс массопереноса при плавлении и рафинировании металла. Таким образом, поведение компонентов в процессе динамической вакуумной плавки описывается общими уравнениями, из

которых могут быть получены частные уравнения с учетом особенностей каждого вида плавки и характера массопереноса.

Наиболее глубокая очистка металлов достигается при использовании зонной плавки. Общее понятие "*зонная плавка*" включает в себя совокупность методов, позволяющих перераспределять растворимые добавки или примеси в кристаллических веществах. Для всех этих методов характерно медленное перемещение узкой расплавленной зоны через относительно длинный твердый образец, в результате чего достигается перераспределение примесей.

В зависимости от цели зонной плавки ее подразделяют на "*зонное рафинирование*" (использование методов зонной плавки в целях очистки) и "*зонное выравнивание*" (использование методов зонной плавки в целях достижения равномерного распределения примесей и легирующих добавок по длине слитка).

Перемещающаяся по слитку расплавленная зона имеет две поверхности раздела между жидкой и твердой фазами – плавящуюся и затвердевающую. Способность зоны перераспределять примеси обусловлена главным образом тем, что происходит на затвердевающей поверхности. На плавящейся поверхности твердое вещество просто плавится и смешивается с содержимым зоны. На затвердевающей поверхности концентрация примеси в только что затвердевшей части обычно отличается от ее концентрации в жидкости и определяется величиной *коэффициента распределения*  $K_i^p$ . Кроме процесса перекристаллизации при вакуумной зонной плавке рафинирование металла может происходить и за счет удаления некоторых примесей в вакуум. Степень рафинирования при этом определяется величиной *коэффициента разделения*  $K_i$ .

Наиболее сильное рафинирование наблюдается при зонной вакуумной плавке тугоплавких металлов, поскольку при температурах их плавления большинство металлических и неметаллических примесей имеют высокую летучесть. Зонную плавку тугоплавких металлов проводят, как правило, *бестигельном* способом. В этом методе расплавленную электронным лучом зону перемещают вдоль вертикально расположенного образца, при этом расплав удерживается на образце за счет сил поверхностного натяжения. Такую плавку можно использовать не только для рафинирования, но и получения монокристаллов тугоплавких металлов.

Зонную плавку легкоплавких материалов проводят на воздухе или в защитной атмосфере. Естественно, что при этом очистка происходит только за счет перекристаллизации вещества.

## 2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКЕ

### 2.1. Характеристики межфазного равновесия

#### 2.1.1. Коэффициент распределения примеси при межфазном равновесии жидкость-кристалл

**Понятие равновесного коэффициента распределения.** Эффективность процессов зонной плавки можно выразить математически через параметры двоякого рода: характеристики аппаратуры (длина зоны, длина слитка, число проходов) и характеристику материала, а именно коэффициент распределения  $K_i^p$ , представляющий собой отношение концентрации примеси в затвердевающей фазе к ее концентрации в массе жидкости:

$$K_i^p = C_{\text{тв}} / C_{\text{ж}}. \quad (1)$$

Величина  $K_i^p$  может быть больше и меньше единицы в зависимости от того, повышает или понижает примесь температуру плавления растворителя. Для различных пар веществ коэффициент распределения изменяется от значений, меньших  $10^{-3}$ , до значений, больших 10. А вот конкретное значение зависит от условий затвердевания, скорости перемещения зоны и степени перемешивания жидкости. Оно может зависеть также от величины углов, которые определенные кристаллографические плоскости образуют с поверхностью раздела между жидкой и твердой фазами. В процессе истинного затвердевания жидкой фазе может и не хватить времени для достижения полного равновесия со всей твердой фазой; тем не менее, непосредственно у поверхности затвердевания равновесие между жидкой и твердой фазами достигается почти полностью.

Зонная плавка основана на том, что концентрация примеси в затвердевающей фазе отличается от ее концентрации в жидкой фазе. Это различие отражает природу равновесия между жидкой и твердой фазами двойной системы растворенное вещество – растворитель. Равновесный коэффициент распределения  $K_i^p$  можно определить из диаграммы состояния.

Угол диаграммы состояния двойной системы, в которой примесь (растворенное вещество) понижает температуру плавления растворителя, воспроизводится в виде схемы на рис. 2, а.

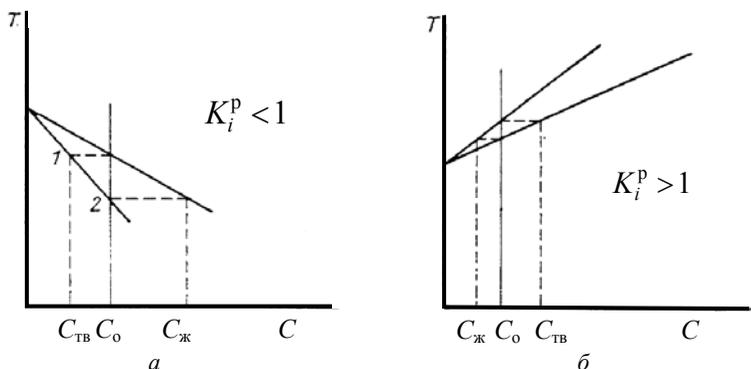


Рис. 2. Углы диаграмм состояния систем, когда примесь понижает (а) и повышает (б) температуру затвердевания растворителя

Раствор, содержащий примесь в концентрации  $C_{ж}$ , существует при температурах выше линии ликвидуса только в жидком состоянии. Если этот раствор медленно охладить до температуры  $T$ , лежащей непосредственно ниже линии ликвидуса, то он начнет затвердевать. Первый образующийся кристалл растворителя будет содержать примесь в твердом растворе с концентрацией  $C_{тв}$ , которую находят по точке пересечения температурной горизонтали с нижней кривой, называемой *линией солидуса*. Очевидно, что в этом случае коэффициент распределения  $K_i^P < 1$ , так как кривые ликвидуса и солидуса идут вниз. Диаграмма состояния для примеси, повышающей температуру плавления растворителя и, следовательно, дающей коэффициент распределения  $K_i^P > 1$ , показана на рис. 2, б. В общем случае коэффициент распределения  $K_i^P$  зависит от концентрации.

**Эффективный коэффициент распределения.** Если затвердевание происходит медленно, то концентрация примеси в жидкости одинакова, а концентрация примеси в затвердевшей части равна произведению концентрации примеси в жидкости и равновесного коэффициента распределения  $K_i^P$ . Если затвердевание нельзя считать медленным, то это не так. Продвигающийся фронт кристаллизации оттесняет примесь быстрее, чем она успевает диффундировать в основной массе жидкости, вследствие чего впереди фронта кристаллизации образуется обогащенный примесью слой толщиной  $\delta$  (рис. 3).

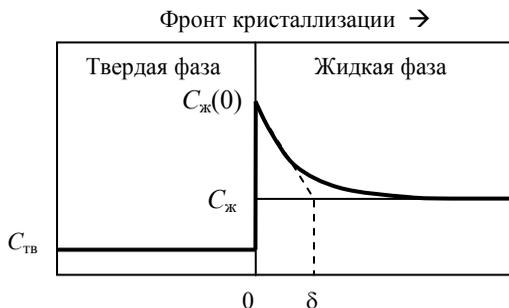


Рис. 3. Концентрация примеси непосредственно впереди движущегося фронта кристаллизации при установившемся росте (с конечной скоростью)

Концентрация примеси в таком слое больше концентрации примеси в основной массе жидкости, и именно эта концентрация, а не концентрация примеси в основной массе жидкости, определяет концентрацию примеси в затвердевшей фазе, т.е.  $K_i^p = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{ж}}(0)$ . При таком условии взаимосвязь между концентрацией примеси в твердой фазе  $C_{\text{ТВ}}$  и ее концентрацией в основной массе жидкости  $C_{\text{ж}}$  можно охарактеризовать через *эффективный коэффициент распределения*  $K_{\text{эф}}^p = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{ж}}$ . Очевидно, что при равновесном коэффициенте распределения  $K_i^p < 1$ , значение эффективного коэффициента находится в пределах  $K_i^p < K_{\text{эф}}^p < 1$ .

Бартон, Прим и Сликтер получили следующее выражение для эффективного коэффициента распределения:

$$K_{\text{эф}}^p = \frac{1}{1 + [(1/K_i^p) - 1] \exp(-v\delta/D)}, \quad (2)$$

где  $v$  – скорость роста кристалла;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $D$  – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе.

Можно считать, что толщина  $\delta$  изменяется приблизительно от  $10^{-3}$  см при энергичном перемешивании (например, за счет токов Фуко при индукционной плавке) до  $10^{-1}$  см при слабом перемешивании. Толщина диффузионного слоя зависит от коэффициента диффузии примеси, вязкости жидкости и режима ее течения. От скорости роста эта толщина зависит незначительно.

Коэффициент диффузии примеси в жидкости  $D$  часто неизвестен, но его величина для многих жидких растворов находится между  $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Многочисленные эксперименты показали, что при электронно-лучевой зонной плавке тугоплавких металлов эффективный коэффициент распределения не сильно отличается от равновесного при скоростях плавки менее 1 мм/мин.

Знание значения  $K_{эф}^p$  важно для практики, так как именно оно используется в расчетах процессов зонной плавки.

### 2.1.2. Коэффициент разделения примеси при межфазном равновесии жидкость-пар

**Понятие коэффициента разделения.** По аналогии с коэффициентом распределения, описывающим равновесную концентрацию примеси в системе *жидкость-кристалл*, для описания равновесия *пар-кристалл* используется понятие *коэффициента разделения*  $K_i$ . Коэффициент разделения широко используется при описании процессов дистилляционной очистки веществ, взаимодействия с паровой фазой при выращивании полупроводниковых кристаллов, а также рафинирования от летучих примесей при вакуумной плавке тугоплавких металлов.

Для бинарной смеси металл  $Me$  – примесь  $i$  коэффициент разделения определяется из выражения:

$$K_i = \frac{N_i^{пар}}{N_i} = \frac{U_i}{(U_{Me} + U_i)} \cdot \frac{1}{N_i}, \quad (3)$$

где  $N_i$ ,  $N_i^{пар}$  – концентрация примеси в расплаве и паре над расплавом, мольные доли;  $U_i$ ,  $U_{Me}$  – скорости испарения примеси и основного металла, моль/(м<sup>2</sup>·с).

*Чем больше значение коэффициента разделения, тем эффективней происходит рафинирование металла.* При  $K_i = 1$  наступает *квазистационарное состояние системы*, характеризующееся тем, что состав расплава остается постоянным, несмотря на проходящий процесс испарения примеси и основы.

При испарении вещества при температуре  $T_{\text{исп}}$  из расплава в режиме, близком к молекулярному, молярная скорость испарения определяется уравнением Лэнгмюра:

$$U = \frac{\alpha \bar{p}}{\sqrt{2\pi R M T_{\text{исп}}}}, \quad (4)$$

или, в размерном виде:

$$U = \alpha \cdot 0,058 \cdot \bar{p} / \sqrt{T_{\text{пар}} \cdot M} \quad [\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})],$$

где  $\alpha$  – коэффициент испарения;  $\bar{p}$  – равновесное парциальное давление, Па;  $M$  – молекулярная масса испаряющегося вещества.

При высоких температурах расплава и чистой поверхности испарения можно считать  $\alpha = 1$ .

*Молекулярный режим испарения* реализуется в случае испарения вещества в вакуум, т.е. когда отсутствует процесс *реиспарения* за счет столкновения испарившихся частиц с молекулами остаточного газа и их возврат на поверхность испарения.

**Коэффициент разделения примеси, испаряющейся в атомарном состоянии.** Используя понятие *активности* компонента в жидком растворе, как отношения давления насыщенного пара компонента над раствором к аналогичной величине для компонента в стандартном состоянии, можно выразить парциальные давления примеси и металла  $\bar{p}_i$  и  $\bar{p}_{Me}$  через равновесные давления паров чистых компонентов расплава  $p_i^0$  и  $p_{Me}^0$ :

$$\begin{aligned} \bar{p}_{Me} &= a_{Me} p_{Me}^0 = \gamma_{Me} N_{Me} p_{Me}^0, \\ \bar{p}_i &= a_i p_i^0 = \gamma_i N_i p_i^0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $a_{Me}$ ,  $a_i$  – активности компонентов в расплаве основного металла и примеси соответственно;  $\gamma_i$  и  $\gamma_{Me}$  – их коэффициенты активности. Эти соотношения справедливы только для примесей, испаряющихся из раствора в атомарном состоянии.

*Коэффициент активности*  $\gamma_i$  связывает значение активности  $a_i$  примеси в растворе с ее аналитической концентрацией  $N_i$ .

Для многих металлических примесей можно считать, что они образуют *идеальный совершенный раствор* с основным металлом и тогда  $\gamma_i \approx \gamma_{Me} \approx 1$ . Идеальные растворы образуются, если растворитель и растворенные вещества обладают сходным химическим

строением и имеют близкие термодинамические характеристики. В противном случае значение коэффициента активности примеси может сильно отличаться от 1 и зависеть от концентрации. При малом содержании примеси и  $N_{Me} \rightarrow 1$  коэффициент активности рафинируемого металла  $\gamma_{Me} \rightarrow 1$ .

Если для рассматриваемой бинарной системы справедлив закон Генри ( $\bar{p}_i \sim N_i$ ), то выражение (3) для коэффициента разделения примеси, испаряющейся в *атомарном состоянии*, преобразуется в выражение вида

$$K_i = \frac{U_i}{(U_{Me} + U_i)} \cdot \frac{1}{N_i} = \frac{\bar{p}_i \sqrt{1/M_i}}{\bar{p}_i \sqrt{1/M_i} + \bar{p}_{Me} \sqrt{1/M_{Me}}} \cdot \frac{1}{N_i} =$$

$$= \frac{\gamma_i p_i^{\circ} \sqrt{1/M_i}}{\gamma_i N_i p_i^{\circ} \sqrt{1/M_i} + \gamma_{Me} p_{Me}^{\circ} (1 - N_i) \sqrt{1/M_{Me}}}. \quad (6)$$

Для предельного случая сверхглубокой очистки, когда мало не только содержание примеси в расплаве ( $N_i \ll 1$ ), но мало и ее относительное содержание в газовой фазе ( $p_i \ll p_{Me}$ ), выражение (6) становится еще более простым:

$$K_i = \frac{U_i}{U_{Me}} \cdot \frac{1}{N_i} = \frac{\gamma_i p_i^{\circ}}{\gamma_{Me} p_{Me}^{\circ}} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_i}}. \quad (7)$$

В этом случае при  $\gamma_i = \text{const}$  значение коэффициента разделения  $K_i$  не зависит от концентрации примеси в расплаве.

Заметим, что выражения (6) и (7) справедливы, когда примесь испаряется в атомарном состоянии (такой характер испарения характерен для металлических примесей), или в виде молекул, содержащих один атом примесного элемента. При удалении примеси в виде молекул, содержащих два или более атомов примесного элемента, концентрационные зависимости коэффициента разделения носят другой характер, который рассматривается далее на примере удаления газообразующих примесей.

Кроме того, выражения (6) и (7) справедливы в случае, когда процесс испарения носит *необратимый характер*, т.е. испаряются легкоконденсируемые на стенках вакуумной камеры примеси. Это также характерно для металлических примесей.

Исходя из *диаграмм состояния систем тугоплавких металлов* с наиболее вероятными примесями и легирующими компонентами,

эти системы можно разделить на четыре класса, отличающиеся различным характером связи примесного элемента и рафинируемого металла.

1. Системы с металлическими примесями, характеризующиеся несмешиваемостью или ограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии. К ним относятся системы тугоплавкий металл – элементы I, II группы и РЗМ. Примеси, относящиеся к этим системам, не представляют интереса, так как их удаление подчиняется законам простой отгонки.

2. Системы с полной растворимостью в твердом и жидком состояниях или с наличием эвтектики. Для этих систем характерно образование растворов, близких к совершенным, и поэтому значение коэффициента активности примеси будет близко к единице.

3. Системы, характеризующиеся полной взаимной растворимостью в жидком состоянии и образованием промежуточных фаз. К ним относятся системы тугоплавкий металл-алюминий, кремний, железо, никель и др. В этих системах металл-примесь наблюдаются особенно малые значения коэффициентов активности  $\gamma_i = 10^{-4} - 10^{-2}$ , а также сильная концентрационная зависимость коэффициента активности. Это согласно модели ассоциированных растворов связывается с образованием в расплавах достаточно устойчивых комплексов (ассоциатов)  $A_nB_m$ . Ввиду отсутствия экспериментальных и расчетных данных по этим зависимостям для расплавов тугоплавких металлов, коэффициент активности для малых количеств примеси в расплаве на основании модели идеальных ассоциированных растворов предлагается оценивать по формуле

$$\gamma_i \approx \exp\left(\frac{\Delta G_{A_nB(ж)}^{\circ} - n\Delta G_{A(ж)}^{\circ} - \Delta G_{B(ж)}^{\circ}}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $\Delta G_{A_nB}^{\circ}$  – потенциал Гиббса интерметаллического соединения  $A_nB$ , наиболее близкого на диаграмме состояния к рафинируемому металлу. Коэффициент разделения в этих системах описывается формулой (6).

4. Системы, в которых наблюдается образование химических соединений (оксиды, нитриды, карбиды) в твердом состоянии и широкая область растворимости в твердом и жидком состояниях. В этом классе систем металл-примесь, из которых наибольший интерес представляют газообразующие примеси (O, C, N, H), суще-

ствует вероятность испарения примеси не только в атомарном состоянии, но и в виде двух- и даже трехатомных молекул ( $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  и др.). Это необходимо учитывать при описании коэффициента разделения. Кроме того, в этом случае необходимо учитывать возможность частичной обратимости процесса удаления газообразующих примесей в результате взаимодействия расплава с остаточным газом в плавильной камере.

**Механизмы и закономерности удаления газообразующих примесей.** В тех случаях, когда из расплава удаляются *газообразующие примеси*, при расчете коэффициента разделения необходимо учитывать возможность обратного взаимодействия остаточных газов, содержащих примесный элемент, с рафинируемым металлом. Это взаимодействие определяется парциальным давлением остаточного газа примеси в камере  $p_i^{\text{ост}}$  и температурой стенок камеры  $T_k$ . Скорость потока поглощаемого расплавом газа

$$U_i^{\text{погл}} = -\frac{v_i^{\text{ост}} p_i^{\text{ост}}}{\sqrt{2\pi R M_{\text{ост}} T_k}}, \quad (9)$$

где  $v_i^{\text{ост}}$  – число атомов примеси в молекуле остаточного газа;  $M_{\text{ост}}$  – молекулярная масса остаточного газа.

Тогда для *частично обратимого удаления* примеси выражение (9) для коэффициента разделения  $K_i$  при условии  $N_i \ll 1$  можно записать в виде

$$K_i = \frac{U_i^{\text{прям}} + U_i^{\text{погл}}}{U_{Me}} \cdot \frac{1}{N_i}. \quad (10)$$

Для газообразующих примесей скорость удаления

$U_i^{\text{прям}} = \frac{v_i \bar{p}_i}{\sqrt{2\pi R M_i T}}$ , где  $v_i$  – число атомов примеси в испаряющейся-

молекуле;  $\bar{p}_i$  – равновесное парциальное давление пара, содержащего газообразующую примесь;  $M_i$  – молекулярная масса пара, содержащего удаляемый примесный элемент.

Результирующее значение коэффициента разделения для частично обратимого процесса имеет вид

$$K_i = \frac{1}{p_{Me}^o} \left( v_i \bar{p}_i \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_i}} - v_i^{ост} p_i^{ост} \sqrt{\frac{T}{T_K} \cdot \frac{M_{Me}}{M_{ост}}} \right) \frac{1}{N_i}. \quad (11)$$

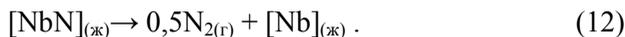
Равновесное парциальное давление пара  $\bar{p}_i$  при заданной температуре и составе смеси можно рассчитать при помощи одной из известных компьютерных программ *термодинамического моделирования химического равновесия в системе металл-примесь*. В настоящем практикуме для этой цели используется программа HSC Chemistry.

Наибольшую трудность при расчете парциальных давлений паров и коэффициента разделения для газообразующих примесей вызывает практически полное отсутствие в литературе термодинамических данных о растворах этих примесей в металлах. В качестве модели такого раствора можно использовать модель гипотетического раствора монооксидов, моxonитридов и монокарбидов в металлах и исходить при расчетах из предположения, что такие растворы близки к совершенным.

Рассмотрим методику расчета коэффициента разделения газообразующей примеси на примере удаления азота из расплава ниобия. Азот является одной из наиболее трудно удаляемых примесей из расплавов тугоплавких металлов.

Термодинамический анализ химического равновесия в системе Nb-N показывает, что азот в газовой фазе находится в молекулярном состоянии  $N_2$ , а в расплаве – главным образом в виде моxonитрида ниобия NbN в жидком состоянии.

Таким образом, удаление азота из расплава осуществляется по реакции



Согласно закону действующих масс константа равновесия для данной реакции

$$k_{равн} = (p_{N_2}^o)^{0,5}, \quad (13)$$

где  $p_{N_2}^o$  – равновесное парциальное давление азота над расплавом NbN.

С другой стороны,

$$\ln(k_{\text{равн}}) = -\Delta G_{\text{NbN}}^{\circ} / RT, \quad (14)$$

где  $\Delta G_{\text{NbN}}^{\circ}$  – изменение изобарно-изотермического потенциала при протекании реакции разложения  $[\text{NbN}]_{(\text{ж})}$  (12):

$$\Delta G_{\text{NbN}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Nbж}}^{\circ} + 0,5\Delta G_{\text{N}_2}^{\circ} - \Delta G_{\text{NbNж}}^{\circ}.$$

Тогда из выражений (13) и (14) следует, что парциальное давление молекулярного азота над расплавом состава NbN равно

$$p_{\text{N}_2}^{\circ} = \exp(-2\Delta G_{\text{NbN}}^{\circ} / RT). \quad (15)$$

Будем считать, что бинарная система Nb-N представляет собой идеальный жидкий раствор моонитрида ниобия с концентрацией  $N_{\text{NbN}}$  в ниобии.

Поскольку молекула  $\text{N}_2$  образуется из двух молекул NbN, то, считая  $\gamma_{\text{Nb}} = \gamma_{\text{NbN}} = 1$ , парциальное давление азота  $\bar{p}_{\text{N}_2}$  над расплавом равно

$$\bar{p}_{\text{N}_2} = \frac{N_{\text{NbN}}^2}{N_{\text{Nb}}^2} \cdot p_{\text{N}_2}^{\circ}. \quad (16)$$

При малом содержании азота в расплаве ( $N_{\text{N}} \ll 1$ ) можно считать  $N_{\text{NbN}} \approx N_{\text{N}} = 2N_{\text{N}_2}$ . Тогда выражение (16) приводится к виду

$$\bar{p}_{\text{N}_2} \approx (N_{\text{N}})^2 \cdot p_{\text{N}_2}^{\circ}. \quad (17)$$

Таким образом, парциальное давление азота, а следовательно, и скорость его удаления из расплава изменяются с концентрацией примеси в металле по *квадратичной закономерности*.

Значение  $p_{\text{N}_2}^{\circ}$  можно определить по уравнению (15) или по результатам компьютерного расчета состава газовой фазы, а именно парциального давления азота  $\bar{p}_{\text{N}_2}^{\text{расч}}$  при заданном аналитическом содержании азота в расплаве  $N_{\text{N}}^{\text{зад}}$ :

$$p_{\text{N}_2}^{\circ} = \bar{p}_{\text{N}_2}^{\text{расч}} / (N_{\text{N}}^{\text{зад}})^2. \quad (18)$$

Подставляя  $\bar{p}_{\text{N}_2}$  из уравнения (18) в выражение (11), получим результирующее значение коэффициента разделения для частично обратимого процесса удаления азота из расплава ниобия:

$$K_{N_2} = \frac{2N_N^2 p_{N_2}^0 - 2p_{N_2}^{\text{ост}} \sqrt{T/T_K}}{p_{Nb}^0} \cdot \sqrt{\frac{M_{Nb}}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{N_N}. \quad (19)$$

При пренебрежимо малом парциальном давлении остаточного азота в камере значение  $K_{N_2}$  изменяется с концентрацией азота по линейному закону:

$$K_{N_2} = \frac{2p_{N_2}^0}{p_{Nb}^0} \cdot \sqrt{\frac{M_{Nb}}{M_{N_2}}} N_N. \quad (20)$$

Поскольку в процессе очистки ниобия от азота вакуумной плавкой происходит постоянное уменьшение значения коэффициента разделения, то при достижении значения  $K_{N_2} = 1$  наступает *квазистационарное состояние системы*, характеризующееся тем, что состав расплава остается постоянным, несмотря на продолжающийся процесс испарения примеси и основы. На этом процесс рафинирования заканчивается. Этому случаю ( $K_{N_2} = 1$ ) соответствует так называемая *предельная концентрация примеси*, существующая даже в случае полностью необратимого процесса ( $p_{N_2}^{\text{ост}} \rightarrow 0$ ):

$$N_{N_2}^{\text{пред}} = \frac{p_{Nb}^0}{2p_{N_2}^0} \cdot \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{Nb}}} = \frac{p_{Nb}^0}{2} \cdot \exp(2\Delta G_{NbN}^0 / RT) \cdot \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{Nb}}}. \quad (21)$$

Заметим, что предельная концентрация примеси наблюдается при образовании и выделении с поверхности расплава любых двухатомных или более сложных молекул, а рафинирование носит ограниченный характер, так как  $K_i = f(N_i)$ .

Предельная концентрация азота в ниобии и тантале, вычисленная по формуле (21), составляет для ниобия  $3,7 \cdot 10^{-4}$  масс.% при температуре 2800 К, для тантала  $2,5 \cdot 10^{-4}$  масс.% при температуре 3300 К и  $p_{N_2}^{\text{ост}} \rightarrow 0$ .

Расчетная концентрационная зависимость коэффициента разделения азота при различных давлениях остаточного азота в камере, вычисленная по формуле (19), приведена на рис. 4. Из рисунка следует, что при остаточном давлении азота  $p_{N_2}^{\text{ост}} = 10^{-6}$  Па стацио-

нарное состояние ( $K_{N_2} = 1$ ) достигается при содержании азота в расплаве  $2 \cdot 10^{-3}$  ат. % N, а при  $p_{N_2}^{\text{ост}} = 10^{-4}$  Па – уже при  $1,0 \cdot 10^{-2}$  ат. % N.

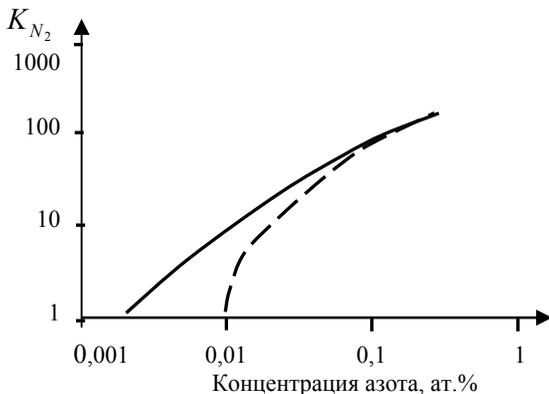


Рис. 4. Коэффициент разделения для примеси азота в ниобии при  $T = 2950$  К в зависимости от концентрации примеси в расплаве при различном остаточном давлении азота в камере: — —  $p_{N_2}^{\text{ост}} = 10^{-6}$  Па; - - - -  $p_{N_2}^{\text{ост}} = 10^{-4}$  Па

*Кислород* в отличие от азота и углерода характеризуется образованием многочисленных субоксидов (соединений пониженной валентности). Они появляются у тугоплавких металлах при высоких температурах. Так, для ниобия и тантала характерно образование при высоких температурах прочных газообразных оксидов  $Me_2O$  и  $MeO$ , вследствие испарения которых с поверхности расплава происходит эффективное рафинирование от кислорода. Механизм этого процесса, называемого *автораскислением*, можно представить, например, реакцией  $[MeO]_{(ж)} \rightarrow MeO_{(г)}$ , для которой

$$\bar{p}_{MeO(г)} = N_{MeO(ж)} \cdot \gamma_{MeO(ж)} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{MeO(ж)} - \Delta G_{MeO(г)}}{RT}\right),$$

откуда для полностью необратимого процесса

$$\begin{aligned} K_{MeO} &= \frac{p_{MeO}^{\circ} \Gamma_{MeO}}{p_{Me}^{\circ}} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{MeO}}} = \\ &= \frac{\gamma_{MeO} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{MeO(ж)} - \Delta G_{MeO(г)}}{RT}\right)}{p_{Me}^{\circ}} \sqrt{\frac{M_{Me}}{M_{MeO}}}. \end{aligned}$$

Для ниобия и тантала возможно образование стабильных газообразных диоксидов  $MeO_2$ , также вносящих некоторый вклад в очистку этих металлов от кислорода.

Эффективная очистка от кислорода при вакуумной плавке многих тугоплавких металлов происходит при избыточном (по сравнению с кислородом) содержании углерода. В этом случае кислород удаляется в виде монооксида углерода CO. Наоборот, избыток кислорода в тугоплавком металле позволяет избавиться при вакуумной плавке от углерода. Очевидно, что  $\bar{p}_{CO} \sim N_C \cdot N_N$ , соответственно также изменяется и скорость одновременного удаления кислорода и углерода в виде CO.

Раскисляющими добавками при плавке тугоплавких металлов могут являться также кремний, алюминий, лантан и некоторые другие редкоземельные металлы, способные образовывать устойчивые газообразные оксиды (например, SiO, AlO<sub>2</sub>, LaO и др.). Однако в отличие от углерода металлы-раскислители не позволяют в большинстве случаев достигнуть глубокой очистки тугоплавких металлов от примеси кислорода.

В зависимости от исходных концентраций газообразующих примесей и температуры плавки удаление примесей при вакуумной плавке может происходить по различным механизмам, причем эти механизмы могут изменяться во время плавки по мере изменения концентрации как основной, так и сопутствующих примесей.

**Функциональные зависимости коэффициента разделения  $K_i$ .** Анализ функциональных зависимостей коэффициента разделения примеси, удаляющейся в вакуум по одному механизму, от концентрации примеси  $N_i$  показывает, что они могут быть сведены к *пяти основным типам*. Каждой из этих зависимостей соответствует определенный механизм удаления примеси.

1.  $K_i = a = \text{const} = K_i^{\text{max}}$  – необратимое испарение примесей ( $\bar{p}_i^{\text{ост}} \rightarrow 0$ ) в атомарном состоянии или летучих моносоединений рафинируемого металла (например, NbO) из растворов, близких к совершенным ( $\gamma_i \rightarrow 1$ ), при условии пренебрежимо малого содержания примеси в расплаве ( $N_i \ll 1$ ). Этот случай описывается формулой (6).

2.  $K_i = \frac{a}{aN_i + b(1 + N_i)}$  – случай, аналогичный первому, но при

достаточно высоком содержании примеси в расплаве ( $0 < N_i < 1$ ). Этот случай также описывается формулой (6).

3.  $K_i = a - b/N_i$  – случай, также аналогичный первому, но при наличии остаточного давления неконденсируемого газа, содержащего элемент-примесь ( $\gamma_{Me\ i} \rightarrow 1$ ;  $N_i \ll 1$ ;  $\bar{p}_i^{\text{ост}} \neq 0$ ). Описывается формулой (11).

4.  $K_i = aN_i - b/N_i$  – удаление примеси с поверхности расплава в виде двухатомных молекул (например,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ), летучих диоксидов рафинируемого металла (например,  $NbO_2$ ), а также испарение примесей в атомарном состоянии, характеризующихся сильной связью в расплаве, когда коэффициент активности  $\gamma_i = f(N_i)$  при условии  $N_i \ll 1$ ;  $\bar{p}_i^{\text{ост}} \rightarrow 0$ .

5.  $K_i = aN_i - b/N_i$  – случай, аналогичный четвертому, но при наличии остаточного давления неконденсируемого газа, содержащего элемент-примесь ( $\gamma_{Me\ i} \rightarrow 1$ ;  $N_i \ll 1$ ;  $\bar{p}_i^{\text{ост}} \neq 0$ ). Этот случай описывается формулой (11) и уже был рассмотрен выше на примере азота.

## 2.2. Математическая модель процесса рафинирования металлов при вакуумной зонной плавке

### 2.2.1. Уравнения материального баланса примеси

Рассмотрим математическую модель процесса рафинирования металла от примесей при динамической вакуумной плавке на примере зонной плавки. *Цель модели* – получение концентрационной зависимости распределения примеси по длине слитка при различном числе проходов зоны.

На рис. 5 приведены принципиальные схемы зонной плавки при различном положении расплавленной зоны.

Введем следующие обозначения:  $L$  – длина слитка,  $l$  – длина расплавленной зоны,  $x$  – координата фронта плавления. В зависимости от положения расплавленного участка слитка (т.е. координаты  $x$ ) при составлении уравнений, описывающих поведение примеси в расплаве, можно выделить три случая:

а)  $0 \leq x < l$  – на начальном участке слитка отсутствует процесс кристаллизации, длина расплавленного участка по мере перемещения зоны увеличивается от 0 до  $l$  (см. рис. 5, а);

б)  $l \leq x \leq L$  – на среднем участке слитка при движении расплавленной зоны происходит перекристаллизация материала, длина расплавленного участка постоянна и равна  $l$  (см. рис. 5, б);

в)  $L < x \leq L+l$  – на конечном участке слитка отсутствует процесс плавления, длина расплавленного участка по мере перемещения зоны уменьшается от  $l$  до 0 (см. рис. 5, в).

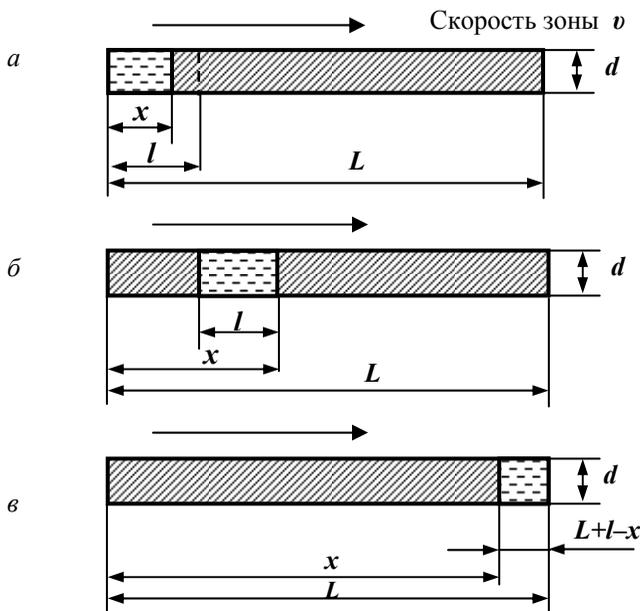


Рис. 5. Схема перемещения расплавленной зоны длиной  $l$  по слитку постоянного сечения длиной  $L$

Для математического моделирования процесса перераспределения примеси при зонной вакуумной плавке составим *уравнения материального баланса* для примеси в системе металл-примесь для каждого из трех рассмотренных случаев. Эти уравнения связывают изменение концентрации примеси при перемещении жидкой зоны с разностью потоков примеси, поступающей в зону и уходящей из нее.

Как следует из рис. 1, изменение массы примеси в расплаве  $dm_i$  (в молях) в общем случае происходит за счет введения в него исходного материала, испарения примеси и кристаллизации слитка. Соответственно,

$$dm_i = dm_i^0 + dm_i^{\text{исп}} + dm_i^{\text{ТВ}}. \quad (22)$$

На среднем участке слитка, когда при движении расплавленной зоны происходит перекристаллизация материала, в уравнении материального баланса для примеси в жидкой фазе участвуют все три составляющие ( $dm_i^0, dm_i^{\text{исп}}, dm_i^{\text{ТВ}}$ ). На начальном участке слитка отсутствует процесс кристаллизации, а на конечном – процесс плавления. Соответственно, уравнения материального баланса примеси для каждого из этих участков будут различными.

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

- первоначально примесь распределена по слитку равномерно;
- диффузия в твердой фазе полностью отсутствует;
- испарение примеси происходит только из жидкой фазы;
- распределение примеси в жидкой фазе однородно;
- коэффициент распределения не зависит от концентрации примеси;
- объемного изменения при плавлении и кристаллизации не происходит;
- плотность расплава в процессе плавки не изменяется.

Составим уравнения материального баланса примеси для среднего, начального и конечного участков слитка. При выводе уравнений будем учитывать изменение объема жидкой фазы в результате испарения основного металла.

**Уравнение материального баланса примеси для среднего участка слитка.** Рассмотрим вначале случай бестигельной зонной плавки, когда поверхность испарения близка к цилиндрической.

Обозначим через  $\psi$  *относительную потерю массы расплава* (в молях) за счет испарения. Потеря массы приводит к уменьшению диаметра слитка в результате зонной плавки. При малых потерях (условно до 10 %) можно считать, что с учетом постоянства длины расплавленной зоны *относительные изменения геометрических характеристик* слитка и расплавленной зоны составляют (рис. 6):

объема слитка –  $\psi$  ;  
 диаметра слитка –  $\psi/2$  ;  
 площади поперечного сечения слитка –  $\psi$  ;  
 среднего диаметра расплавленной зоны –  $\psi/4$  .

Очевидно, что если до плавки площадь поперечного сечения слитка составляла  $S^0 = \frac{\pi}{4}(d^0)^2$ , то после плавки она уменьшается до значения  $S^0(1-\psi)$  .

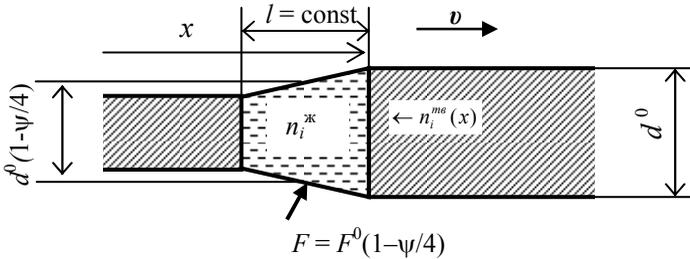


Рис. 6. Схема изменений геометрических характеристик слитка при зонной плавке среднего участка слитка:

- $d^0$  – начальный диаметр слитка;
- $F$  – площадь поверхности испарения;
- $F^0$  – начальная поверхность испарения,  $F^0 = \pi d^0 l$

Объем жидкости в расплавленной зоне  $V^{\text{жк}} = S^0 l(1-\psi/2)$ .

Относительную потерю массы  $\psi$  при  $\psi \ll 1$  для зонной плавки удобно представить как

$$\psi = \frac{U_{\Sigma} l F}{m^{\text{жк}} v} \approx \frac{U_{\Sigma} A_{Me}}{\rho^{\text{жк}} v} \cdot \frac{F^0}{S^0} = \frac{U_{\Sigma} A_{Me}}{\rho^{\text{жк}} v} g, \quad (23)$$

где  $U_{\Sigma}$  – суммарная скорость испарения металла и примеси,  $U_{\Sigma} = U_{Me} + U_i$ ;  $\rho^{\text{жк}}$  – удельная плотность расплава;  $A_{Me}$  – атомная масса металла;  $g$  – безразмерный *геометрический фактор*, равный отношению площади поверхности испарения к площади поперечного сечения расплавленной зоны,  $g = \frac{F^0}{S^0}$  .

Очевидно, что это выражение справедливо в случае постоянства удельной плотности расплава в процессе плавки.

При выводе этой формулы полагалось, что при малом содержании примеси в расплаве концентрация примеси  $n_i^{\text{ж}}$  связана с мольной долей  $N_i$  соотношением

$$n_i = \frac{\rho_{Me}}{A_{Me}} N_i. \quad (24)$$

При очень малом содержании примесей в расплаве ( $N_i \ll 1$ ) можно считать, что  $K_i = \frac{U_i}{U_i + U_{Me}} \cdot \frac{1}{N_i} \approx \frac{U_i}{U_{Me}} \cdot \frac{1}{N_i}$ . Тогда суммарная скорость испарения  $U_{\Sigma}$  оценивается по формуле

$$U_{\Sigma} \cong U_{Me}(1 + K_i N_i) = \frac{\alpha_{Me} \gamma_{Me} P_{Me}^0}{\sqrt{2\pi R A_{Me} T_{\text{исп}}}} (1 + K_i N_i), \quad (25)$$

где  $P_{Me}^0$  – равновесное давление пара рафинируемого металла при температуре плавки металла  $T_{\text{исп}}$ ;  $\alpha_{Me}$  – коэффициент испарения, обычно имеющий при высоких температурах значение  $\alpha_{Me} \cong 1$ . Часто достаточно ограничиться соотношением  $U_{\Sigma} \cong U_{Me}$ .

Уравнение (23) для расчета относительной потери массы является общим для всех разновидностей динамической плавки, поскольку они отличаются различными значениями  $g$ . Так, в случае бестигельной зонной плавки геометрический фактор

$$g = \frac{\pi d^0 l}{\pi (d^0 / 2)^2} = 4l / d^0. \quad (26)$$

Для плавки с расходуемым электродом с непрерывной наплавкой слитка характерно то, что величина поверхности испарения близка к значению площади сечения слитка и постоянна. За длину зоны  $l$  в этом случае принимается глубина ванны расплава и  $g \approx 1$ .

Рассмотрим *материальный баланс примеси* в среднем участке слитка при перемещении зоны на расстояние  $dx$  (см. рис. 5, б).

С учетом геометрических изменений слитка изменение количества примеси в расплаве (в молях) описывается следующим уравнением:

$$\begin{aligned}
 dm_i &= S^0 \left( 1 - \frac{\Psi}{2} \right) l dn_i^{\text{ж}} = \\
 &= S^0 n_i^{\text{ТВ}}(x) dx - K_i^{\text{P}} S^0 (1 - \Psi) n_i^{\text{ж}} dx - U_i F \frac{dx}{v}, \quad (27)
 \end{aligned}$$

где  $n_i^{\text{ж}}$  – концентрация примеси в расплаве, моль/м<sup>3</sup>;  $n_i^{\text{ТВ}}(x)$  – концентрация примеси в твердой фазе на фронте плавления (при первом проходе зоны считается постоянной);  $K_i^{\text{P}}$  – коэффициент распределения примеси между жидкой и твердой фазами;  $U_i$  – скорость испарения примеси, моль/(м<sup>2</sup>·с);  $v$  – скорость плавки (движения зоны).

Первый член в правой части уравнения описывает поступление примеси при плавке новой порции металла, второй – уход примеси при кристаллизации, и третий – испарение примеси с поверхности расплава.

В процессе плавки происходит изменение поверхности испарения  $F$  из-за изменения диаметра слитка  $d$ :

$$F = F^0 \left( 1 - \frac{\Psi}{4} \right).$$

Преобразуя уравнение (27) с учетом того, что при малых значениях величины  $x$  из разложения Маклорена можно принимать  $1/(1-x) \approx 1+x$ , получим:

$$S^0 l dn_i^{\text{ж}} = S^0 \left( 1 + \frac{\Psi}{2} \right) n_i^{\text{ТВ}}(x) dx - K_i^{\text{P}} S^0 \left( 1 - \frac{\Psi}{2} \right) n_i^{\text{ж}} dx - U_i F^0 \left( 1 + \frac{\Psi}{2} \right) \left( 1 - \frac{\Psi}{4} \right) \frac{dx}{v}$$

или

$$dn_i^{\text{ж}} = \left[ \left( 1 + \frac{\Psi}{2} \right) n_i^{\text{ТВ}}(x) - K_i^{\text{P}} \left( 1 - \frac{\Psi}{2} \right) n_i^{\text{ж}} - U_i \frac{F^0}{S^0} \frac{1}{v} \left( 1 + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \frac{dx}{l}. \quad (28)$$

Если учесть, что коэффициент разделения в двухкомпонентной системе по определению

$$K_i = \frac{U_i}{(U_{\text{Me}} + U_i)} \cdot \frac{1}{N_i} = \frac{U_i}{U_{\Sigma}} \cdot \frac{1}{N_i},$$

а относительная потеря массы расплава на испарение при скорости плавки  $v$

$$\Psi = \frac{U_{\Sigma} l F}{m^{\text{ж}} v} = \frac{U_{\Sigma} l F^0 \left( 1 - \frac{\Psi}{4} \right)}{m^{\text{ж}} v}, \quad (29)$$

где  $m^{\text{ж}}$  – масса расплава в молях, то третье слагаемое в уравнении (28) преобразуется к виду

$$U_i \frac{F^0}{S^0} \frac{1}{v} \left(1 + \frac{\Psi}{4}\right) = K_i \Psi \frac{N_i m^{\text{ж}}}{V^{\text{ж}}} = K_i \Psi n_i^{\text{ж}}.$$

Окончательно для средней части слитка при зонной плавке дифференциальное уравнение материального баланса примеси в расплаве можно записать в следующем виде:

$$dn_i^{\text{ж}} = \left[ \left(1 + \frac{\Psi}{2}\right) n_i^{\text{ТВ}}(x) - K_i^{\text{П}} \left(1 - \frac{\Psi}{2}\right) n_i^{\text{ж}} - K_i \Psi n_i^{\text{ж}} \right] \cdot \frac{dx}{l}. \quad (30)$$

Уравнение (30) получено применительно к случаю бестигельной зонной плавки. Аналогично на основе анализа изменения геометрических характеристик слитка в процессе плавки можно показать, что это уравнение выполняется и в случае зонной плавки в горизонтальном тигле и плавки с расходуемым электродом с непрерывной наплавкой слитка. Таким образом, вид уравнения (30) для материального баланса примеси не зависит от того, какая разновидность динамической плавки рассматривается.

**Уравнения материального баланса примеси для начального участка слитка.** Алгоритмы вычисления распределения примесей по длине слитка и расчета суммарных потерь вещества при различных видах зонной вакуумной плавке несколько отличаются друг от друга. Отличие заключается в методике проведения расчетов на начальном участке плавления слитка, когда происходит плавление материала, но отсутствует кристаллизация. Можно выделить два основных случая начального этапа плавки.

1. В случае классической зонной плавки в горизонтальном тигле фронт плавления начинает перемещаться от начала слитка с координатой  $x = 0$  (см. рис. 5, а).

При  $0 < x < l$  происходит постепенное плавление начального участка слитка, при этом кристаллизации металла не происходит. Одновременно с плавлением начинается процесс испарения и относительная потеря массы расплава  $\psi'$  увеличивается по мере перемещения фронта плавления

$$\psi' = \frac{U \Sigma A_{Me}}{\rho^{\text{ж}} v} g \cdot \left(\frac{x}{l}\right) = \psi \cdot \left(\frac{x}{l}\right). \quad (31)$$

Перемещение фронта плавления на величину  $dx$  сопровождается изменением количества примеси в жидкой фазе  $dm_i$  (в молях):

$$dm_i = S^0 n_i^{\text{TB}}(x)dx - U_i F \frac{dx}{v}, \quad (32)$$

где  $n_i^{\text{TB}}(x)$  – концентрация примеси в твердой фазе на фронте плавления с координатой  $x$  (при первом проходе зоны считается постоянной);  $F$  – площадь поверхности испарения, которая увеличивается пропорционально  $x$ .

С другой стороны, изменение массы примеси в жидкой фазе

$$\begin{aligned} dm_i &= d(n_i^{\text{ж}} V^{\text{ж}}) = V^{\text{ж}} dn_i^{\text{ж}} + dV^{\text{ж}} n_i^{\text{ж}} = \\ &= S^0 \left(1 - \frac{\Psi'}{2}\right) x dn_i^{\text{ж}} + S^0 (1 - \Psi') n_i^{\text{ж}} dx. \end{aligned} \quad (33)$$

Приравнивая уравнения (32) и (33) друг другу, получим

$$S^0 \left(1 - \frac{\Psi'}{2}\right) x dn_i^{\text{ж}} = S^0 n_i^{\text{TB}}(x)dx - S^0 (1 - \Psi') n_i^{\text{ж}} dx - U_i F \frac{dx}{v}.$$

Окончательное уравнение материального баланса для начального участка слитка по аналогии с уравнением (30) для среднего участка имеет вид

$$dn_i^{\text{ж}} = \left[ \left(1 + \frac{\Psi'}{2}\right) n_i^{\text{TB}}(x) - \left(1 - \frac{\Psi'}{2}\right) n_i^{\text{ж}} - K_i \Psi' n_i^{\text{ж}} \right] \cdot \frac{dx}{x}. \quad (34)$$

2. В случае бестигельной зонной плавки и некоторых других видах динамической плавки перед началом передвижения зоны участок слитка длиной  $l$  проплавляется за время  $t_0$ . В течение этого времени концентрация примеси в расплаве изменяется со временем за счет испарения примеси и основного металла по законам статической плавки и в случае, когда значение коэффициента разделения  $K_i$  не зависит от концентрации примеси, последняя изменяется со временем по экспоненциальному закону:

$$n_i^{\text{ж}} = n_i^{0\text{ж}} \exp(-(K_i - 1)\varphi t_0), \quad (35)$$

где  $\varphi = \frac{U_{\Sigma} F}{m^{\text{ж}}} = \frac{U_{\Sigma} A_{\text{Me}}}{\rho^{\text{ж}} l} g$  – скорость относительной потери массы;

$n_i^{0\text{ж}}$  – начальная концентрация примеси в жидкой фазе.

Если этот коэффициент зависит от количества примеси в расплаве, то необходимо решать дифференциальное уравнение с уче-

том концентрационной зависимости  $K_i$  и с начальным условием  $n_i^{\text{ж}}(t=0) = n_i^{0\text{ж}}$ :

$$dn_i^{\text{ж}} = -n_i^{\text{ж}}(K_i - 1)\varphi dt, \quad (36)$$

частным решением которого для  $K_i = \text{const}$  является уравнение (35).

При определении изменения концентрации нужно иметь ввиду, что если расчет выполняется для слитка с неравномерным распределением примеси по длине (например, при повторной зонной плавке), необходимо предварительно определить среднюю концентрацию примеси в расплавленном участке  $n_i^{0\text{ж}}$ . Ее можно рассчитать, используя уравнение материального баланса (34), и полагая, что начальный участок длиной  $l$  расплавляется мгновенно и поэтому  $\psi' = 0$ . Тогда уравнение (34) преобразуется к виду

$$dn_i^{\text{ж}} = (n_i^{\text{ТВ}}(x) - n_i^{\text{ж}}) \cdot \frac{dx}{x}. \quad (37)$$

Из этого соотношения нетрудно численно рассчитать значение  $n_i^{0\text{ж}}$ .

**Уравнения материального баланса примеси для конечного участка слитка.** Для конечного участка слитка ( $L < x < L + l$ ), на котором происходит направленная кристаллизация, уравнение материального можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} dm_i &= d(n_i^{\text{ж}}V^{\text{ж}}) = V^{\text{ж}} dn_i^{\text{ж}} + dV^{\text{ж}} n_i^{\text{ж}} = \\ &= S^0 \left( 1 - \frac{\psi'}{2} \right) x dn_i^{\text{ж}} - S^0 n_i^{\text{ж}} dx = \\ &- S^0 (1 - \psi') K^{\text{п}} n_i(x) dx - U_i F \frac{dx}{v}, \end{aligned} \quad (38)$$

где относительная потеря массы вычисляется по формуле

$$\psi' = \frac{U_{\Sigma} A_{\text{Ме}}}{\rho^{\text{ж}} v} g \cdot \left( \frac{L + l - x}{l} \right) = \psi \cdot \left( \frac{L + l - x}{l} \right). \quad (39)$$

Выражение (39) отражает тот факт, что поверхность испарения уменьшается по мере уменьшения длины расплавленного участка  $L + l - x$ .

В результате для конечного участка слитка получим следующее уравнение

$$dn_i^{\text{ж}} = \left[ \left( 1 + \frac{\Psi'}{2} \right) n_i^{\text{ж}} - K_i^{\text{п}} \left( 1 - \frac{\Psi'}{2} \right) n_i^{\text{ж}} - K_i \Psi' n_i^{\text{ж}} \right] \cdot \frac{dx}{L+l-x}. \quad (40)$$

Полученные уравнения материального баланса используются для проведения расчета распределения примеси по длине слитка.

### 2.2.2. Алгоритм численного расчета распределения примеси по длине слитка

Расчет распределения примеси по длине слитка производится пошагово с шагом  $dx$  от значения  $x=0$  до  $x=L+l$ . При этом предварительно на каждом шаге по формуле (3) рассчитывается зависящее в общем случае от концентрации примеси значение коэффициента разделения  $K_i$ , а по формуле (23) – относительная потеря массы  $\psi$ .

При пошаговом изменении координаты фронта плавления от 0 до  $l$  ( $0 \leq x < l$ ) рассчитывается концентрация примеси в расплаве перед самым началом процесса кристаллизации, который начинается при  $x=l$ . Этот расчет производится численно в зависимости от характера начального этапа плавки по формулам (34) или (36) с учетом граничного условия  $n_i^{\text{ж}}(x=0) = 0$ . Если испарением материала можно пренебречь, а примесь перед плавкой распределена по длине слитка равномерно, то концентрация примеси в расплаве ( $n_i^{\text{ж}}$ ) перед самым началом кристаллизации равна исходной концентрации примеси в слитке ( $n_i^0$ ).

Кристаллизация расплава начинается при  $x=l$ . Пока фронт плавления не достиг конца слитка ( $l \leq x \leq L$ ), расчет концентраций примесей в жидкой фазе  $n_i^{\text{ж}}$  проводятся по формуле (30). Концентрация примеси в твердой фазе на фронте кристаллизации с координатой  $(x-l)$  вычисляется из соотношения

$$n_i^{\text{тв}}(x-l) = K_i^{\text{п}} n_i^{\text{ж}}. \quad (41)$$

Для конечного участка слитка ( $L \leq x < L+l$ ), на котором происходит направленная кристаллизация, концентрация примеси в жидкой фазе рассчитывается по формуле (40), а концентрация в твердой фазе на фронте кристаллизации – по формуле (41).

### 2.2.3. Частные случаи моделирования процесса зонной плавки

**Однопроходная зонная плавка без учета испарения.** Если пренебречь испарением как примеси, так и основного металла, то нетрудно получить аналитическое выражение для распределения примеси по длине слитка после одного прохода зоны в случае, когда первоначально примесь распределена по слитку равномерно с концентрацией  $n_i^{TB}(x) = n_i^0 = \text{const}$ .

В этом случае с учетом того, что коэффициент разделения  $K_i = 0$  и относительная потеря вещества  $\psi = 0$ , уравнения (30), (34), (40) для различных участков слитка в зависимости от расстояния  $x$  от начала слитка до фронта плавления преобразуются к виду:

1)  $0 \leq x \leq l$  – кристаллизация отсутствует, происходит только плавление начального участка слитка и концентрация примеси в жидкой фазе не изменяется ( $dn_i^{ж} = 0$ ) и равна исходной концентрации  $n_i^{0ж} = n_i^0$ ;

2)  $l \leq x \leq L$  – происходит кристаллизация на поверхности с координатой  $x - l$ , при этом концентрация примеси на фронте кристаллизации равна

$$n_i^{TB}(x-l) = K_i^p n_i^{ж}, \quad (42)$$

а изменение концентрации примеси в жидкой фазе

$$dn_i^{ж} = [n_i^0 - K_i^p n_i^{ж}] \cdot \frac{dx}{l}; \quad (43)$$

3)  $L \leq x < L + l$  – так же, как и на предыдущем участке, происходит кристаллизация, но поступление примеси в зону прекращается, длина расплавленного участка уже не постоянна и равна  $L + l - x$ , а концентрация примеси в расплаве описывается уравнением

$$dn_i^{ж} = [n_i^{ж} - K_i^p n_i^{ж}] \cdot \frac{dx}{L + l - x}. \quad (44)$$

Обозначим через  $x' = x - l$  координату фронта кристаллизации. Тогда концентрация примеси в жидкой фазе связана с ее концентрацией в твердой фазе на фронте кристаллизации  $n_i^{TB}(x')$  соотношением  $n_i^{ж} = n_i^{TB}(x') / K_i^p$ .

При  $0 \leq x' \leq L-l$  (рис. 7), что соответствует второму случаю, уравнение материального баланса (43) принимает следующий вид:

$$dn_i^{\text{TB}}(x') = \frac{K_i^{\text{P}}}{l} [n_i^0 - n_i^{\text{TB}}(x')] dx'. \quad (45)$$

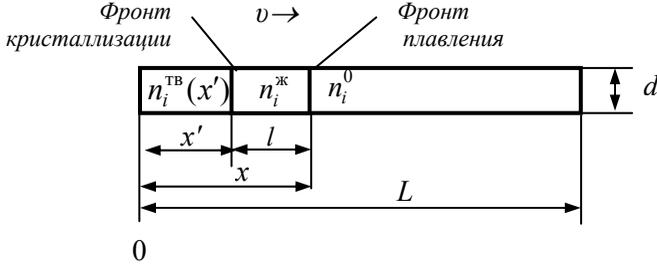


Рис. 7. Схема перемещения расплавленной зоны длиной  $l$  по слитку постоянного сечения длиной  $L$

Его решением является выражение

$$1 - n_i^{\text{TB}}(x')/n_i^0 = \frac{\text{const}}{n_i^0} \exp\left(-\frac{K_i^{\text{P}} x'}{l}\right).$$

Переходя от концентрации  $n_i^{\text{TB}}$ , выраженной в моль/м<sup>3</sup>, к более удобной концентрации  $N_i^{\text{TB}}$  в мольных долях в случае  $N_i^{\text{TB}} \ll 1$  можно считать, что

$$1 - \frac{N_i^{\text{TB}}}{N_i^0} = \frac{\text{const}}{N_i^0} \exp\left(-\frac{K_i^{\text{P}} x'}{l}\right).$$

Для определения константы интегрирования в этом выражении можно воспользоваться граничным условием при  $x' = 0$ :  $N_i^{\text{TB}} = K_i^{\text{P}} N_i^0$ . В итоге получим известное уравнение зонной плавки для одного прохода расплавленной зоны при  $0 \leq x' \leq L-l$ :

$$\frac{N_i^{\text{TB}}}{N_i^0} = 1 - (1 - K_i^{\text{P}}) \exp\left(-\frac{K_i^{\text{P}} x'}{l}\right). \quad (46)$$

При  $L-l \leq x' < L$ , что соответствует третьему случаю, уравнение материального баланса (44) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
 dn_i^{\text{TB}}(x') &= \frac{K_i^{\text{P}}}{L-x'} \left[ \frac{n_i^{\text{TB}}(x')}{K_i^{\text{P}}} - n_i^{\text{TB}}(x') \right] dx' = \\
 &= \frac{(1-K_i^{\text{P}})}{L-x'} n_i^{\text{TB}}(x') dx'.
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

Разделяя переменные и проводя интегрирование, получаем

$$n_i^{\text{TB}}(x') = n_i^{\text{TB}}(L-l) \cdot \left( \frac{L-x'}{l} \right)^{K_i^{\text{P}}-1},
 \tag{48}$$

где  $n_i^{\text{TB}}(L-l)$  – концентрация примеси в перекристаллизованном слитке на расстоянии  $L-l$  от его начала, получаемая из уравнения (46). Переходя от концентрации  $n_i^{\text{TB}}$  к мольной доле  $N_i^{\text{TB}}$  для  $N_i^{\text{TB}} \ll 1$  можно считать

$$\frac{N_i^{\text{TB}}}{N_i^0(x'=L-l)} = \left( \frac{L-x'}{l} \right)^{K_i^{\text{P}}-1}.
 \tag{49}$$

Это выражение представляет собой уравнение направленной кристаллизации, справедливое для конечного участка.

Типичное распределение нелетучей примеси по длине слитка после одного прохода зоны, описываемое формулами (46) и (48), приведено на рис. 8.

Полученные уравнения описывают распределение примеси при одном проходе зоны. Дополнительные проходы делают начальный участок кривой распределения все глубже, повышают конечный участок и сокращают длину горизонтальной части кривой распределения примеси (рис. 9).

После многих проходов зоны распределение примеси приближается к установившемуся состоянию, или *предельному распределению*, которое описывается уравнением

$$N_i^{\text{TB}}(x) = A \exp(Bx),
 \tag{50}$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные, определяемые соотношениями

$$K_i^{\text{P}} = \frac{Bl}{\exp(Bl)-1}, \quad A = \frac{N_i^0 Bl}{\exp(Bl)-1}.
 \tag{51}$$

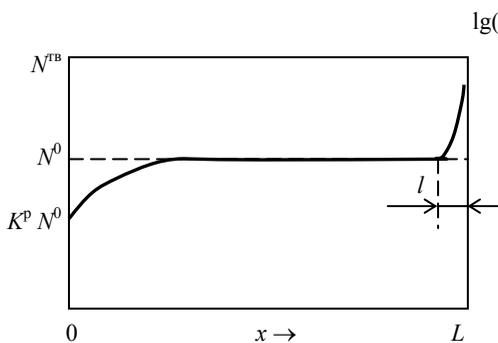


Рис. 8. Распределение концентрации нелетучей примеси после одного прохода расплавленной зоны

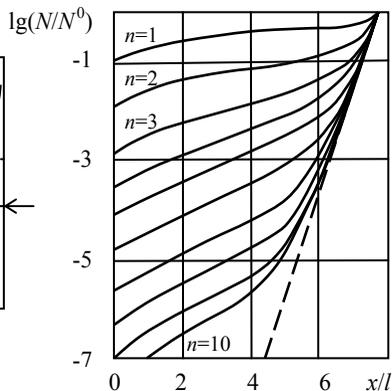


Рис. 9. Распределение нелетучей примеси по длине слитка после каждого из десяти проходов зоны для  $K_i^P = 10$  и  $L/l = 10$

**Однопроходная зонная плавка при независимом от концентрации коэффициенте разделения.** Учесть испарение при выводе уравнения, описывающего распределение примеси по длине слитка после одного прохода зоны, достаточно просто для случая, когда коэффициент разделения примеси между жидкой и паровой фазами  $K_i$  не зависит от концентрации примеси.

Концентрация примеси в закристаллизовавшейся части слитка на фронте кристаллизации с координатой  $0 \leq x' \leq L-l$  (кристаллизация конечного участка еще не началась) описывается согласно (30) и (41) дифференциальным уравнением

$$\frac{dn_i^{TB}(x')}{K_i^P} = \left[ \left(1 + \frac{\Psi}{2}\right) n_i^0 - \left(1 - \frac{\Psi}{2}\right) n_i^{TB}(x') - \frac{K_i}{K_i^P} \Psi n_i^{TB}(x') \right] \cdot \frac{dx'}{l}.$$

Переходя к концентрациям примеси в исходном и перекристаллизованном материале, выраженным в мольных долях ( $N_i^0$  и  $N_i^{TB}$  соответственно), запишем это уравнение в виде

$$\frac{dN_i^{TB}}{K_i^P} = \left[ \left(1 + \frac{\Psi}{2}\right) N_i^0 - \left(1 - \frac{\Psi}{2}\right) N_i^{TB} - \frac{K_i}{K_i^P} \Psi N_i^{TB} \right] \cdot \frac{dx'}{l}. \quad (52)$$

Решение уравнения (52) для  $K_i = \text{const}$  следующее:

$$\frac{N_i^{\text{TB}}}{N_i^0} = \frac{2 + \psi}{2} \left[ \left( K_i - \frac{K_i^{\text{P}}}{\sigma} \right) \exp(-\sigma x' / l) + \frac{K_i^{\text{P}}}{\sigma} \right], \quad (53)$$

где  $\sigma = \psi K_i + \frac{2 - \psi}{2} K_i^{\text{P}}$ . Заметим, что если  $K_i = \frac{K_i^{\text{P}}}{\sigma}$ , то

$\frac{N_i^{\text{TB}}}{N_i^0} = \text{const}$ , и примесь после вакуумной зонной плавки будет рас-

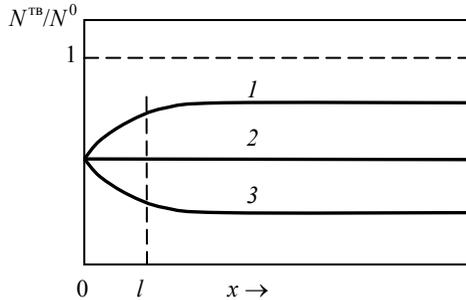
пределена по слитку *равномерно* (рис. 10).

Рис. 10. Распределение летучей примеси по длине слитка после одного прохода зоны при различных значениях  $\sigma$ :

$$1 - \sigma > K_i^{\text{P}} / K_i;$$

$$2 - \sigma = K_i^{\text{P}} / K_i;$$

$$3 - \sigma < K_i^{\text{P}} / K_i$$



Из выражения (52), приравняв нулю производную  $dN_i^{\text{TB}} / dx'$ , легко получить уравнение

$$N_i^{\text{TB}} = N_i^0 \left[ 1 + \frac{2\psi}{2 + \psi} \left( \frac{K_i}{K_i^{\text{P}}} - 1 \right) \right], \quad (54)$$

позволяющее ориентировочно оценить *максимальную глубину очистки* при однопроводной плавке, сопровождающейся потерей массы слитка на испарение, равной  $\psi$ .

### **3. ПРОГРАММА ЗОНИС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАФИНИРОВОЧНОЙ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКИ**

Для моделирования процесса динамической вакуумной плавки металлов используется программа ЗОНИС, разработанная на кафедре физических проблем материаловедения МИФИ. Программа позволяет проводить расчет распределения примесей по длине слитка, а также потери вещества с использованием математической модели, описанной в предыдущей главе

#### **3.1. Возможности программы**

- Расчет распределения примеси по длине слитка и потери вещества при любом количестве проходов.
- Учет специфических отличий различных видов динамической вакуумной плавки посредством использования безразмерного геометрического фактора  $g$ .
- Использование базы данных по давлениям паров и молекулярным массам металлов и металлоидов, а также коэффициентам распределения в двойных системах.
- Учет эффекта испарения, как примеси, так и основного металла, а также изменения объема при плавке.
- Учет возможности протекания частично обратимого удаления примеси в вакуум.
- Расчет коэффициента эффективного распределения примеси и проведение расчетов с учетом факторов, влияющих на его значение.
- Сохранение в памяти текущего концентрационного профиля и повторение прохода зоны с измененными параметрами плавки.
- Предоставление результатов расчетов как в графической, так и в табличной форме, а также сохранение в файле.
- Проведение расчетов одновременно для двух взаимодействующих между собой примесей (например, кислорода и углерода), однако в данном практикуме такая возможность не используется.

#### **3.2. Параметры, используемые для проведения расчетов**

Для проведения расчетов по математической модели процесса, описанной во второй главе, используются следующие *основные параметры*, которые входят непосредственно в расчетные формулы,

и которые можно разделить на две основные группы: параметры плавки и параметры вещества.

*Основные параметры плавки:*

- температура плавки  $T$ ;
- длина расплавленной зоны  $l$ ;
- длина слитка  $L$ ;
- скорость плавки  $v$  (скорость перемещения расплавленной зоны) или время плавки начального участка слитка  $t_0$ ;
- безразмерный геометрический фактор  $g = F/S$ ;
- число проходов зоны.

*Основные параметры вещества:*

- исходные мольные доли первой и второй примесей  $N_i^{\text{исх}}$ ;
- равновесное давление пара основного металла  $p_{Me}^0$ ;
- коэффициент распределения примесей  $K_i^p$ ;
- коэффициент разделения примесей  $K_i$ ;
- атомные массы примесей  $A_i$  и основного вещества  $A_{Me}$ ;
- плотность вещества в жидком состоянии при температуре плавления  $\rho_{Me}$ .

Перечисленных основных параметров достаточно для проведения расчетов в простейшем случае, когда коэффициент разделения примеси не зависит от концентрации. В случае, когда коэффициент разделения зависит от концентрации примеси, необходимо на каждом шаге перемещения зоны рассчитывать его значение. Для этого необходимо задать концентрационную зависимость коэффициента разделения, возможные типы которой рассмотрены в разд. 2.1.2. Это осуществляется заданием дополнительных *параметров концентрационной зависимости коэффициента разделения  $K_i$* .

Рассмотрим эти параметры на примере примеси, удаляющейся в вакуум по одному молекулярному механизму. Именно этот простейший случай и рассматривается в настоящем практикуме. Тогда коэффициент разделения  $K_i$  с учетом частичной обратимости процесса можно представить в виде

$$K_i = \frac{U_i}{U_\Sigma} \cdot \frac{1}{N_i}, \quad (55)$$

где скорость удаления примеси в вакуум  $U_i$  и суммарная скорость испарения материала  $U_\Sigma$  рассчитываются по формулам

$$U_i = a(C_1 P_i^0 \sqrt{1/M_i} N_i^{n1} - C_{\text{ост}} P_{\text{ост}} \sqrt{1/M_{\text{ост}}} \cdot \sqrt{T/T_k}), \quad (56)$$

$$U_\Sigma = U_i + a C_4 P_{Me}^0 \sqrt{1/M_{Me}} (1 - N_i), \quad (57)$$

а  $P_i^0$  – равновесное давление пара молекулярной формы  $i$ , содержащей примесь, при  $N_i = 1$ ;  $P_{Me}^0$  – равновесное давление пара рафинируемого металла;  $P_{\text{ост}}$  – остаточное парциальное давление пара примеси в вакуумной камере;  $M_i$ ,  $M_{Me}$ ,  $M_{\text{ост}}$  – молекулярные массы испаряющихся молекул (атомов) и остаточного газа;  $T_k$  – температура стенок вакуумной камеры;  $n1$  – коэффициент, зависящий от механизма испарения;  $C_{\text{ост}}$  – коэффициент, равный числу атомов примеси в молекуле остаточного газа.

Коэффициент  $a = 1/\sqrt{2\pi RT}$  задавать не надо, поскольку его значение не влияет на величину  $K_i$ .

Если испаряется одна металлическая примесь, образующая с основным металлом раствор, близкий к совершенному, то коэффициенты  $C_1 = C_4 = 1$ . Если коэффициент активности примеси отличается от 1, но не зависит от ее концентрации, то  $C_1 \neq 1$ .

Для примеси, испаряющейся в атомарном состоянии или летучих моносоединений, показатель степени  $n1 = 1$ , в виде двухатомных молекул  $n1 = 2$ .

При малом содержании примеси  $N_i \ll 1$  и тогда можно считать, что  $U_\Sigma \cong a C_4 P_{Me}^0 \sqrt{1/M_{Me}}$ .

В случае удаления примеси по двум механизмам (например, одновременно в виде двух- и одноатомных молекул) необходимо использовать вместо формулы (56) для скорости удаления примеси более сложную зависимость. Также более сложные формулы для расчета коэффициента  $K_i$  необходимо использовать и в случае удаления двух взаимодействующих между собой примесей, когда значения  $K_i$  зависят от концентраций обеих примесей. Эти возможности существуют в программе ЗОНИС, однако в настоящем практикуме не рассматриваются. Используемая в программе форма за-

дания концентрационных зависимостей коэффициента активности позволяет формализовать процедуру задания параметров, необходимых для проведения расчетов скорости испарения примеси, и сделать ее универсальной для различных молекулярных механизмов удаления примесей в вакуум.

Программа ЗОНИС позволяет рассчитывать не только коэффициент разделения, но и эффективный коэффициент распределения  $K_{\text{эф}}^p$ , значение которого при высокой скорости прохода зоны приближается к единице, а при низкой – к значению равновесного коэффициента распределения, определяемому по формуле (2). Для вычисления эффективного коэффициента распределения необходимо дополнительно задать:

- равновесный коэффициент распределения;
- толщину пограничного слоя;
- коэффициент диффузии примеси в расплаве.

Эти характеристики вместе с параметрами, определяющими коэффициент разделения, составляют группу *дополнительных параметров модели*.

### 3.3. Интерфейс программы

При запуске программы открывается главное Windows-окно, в котором необходимо заполнить (в соответствии с указанными размерностями) поля ввода основных параметров плавки и характеристик рафинируемого металла и примесей (рис. 11). Заметим, что при открытии любого окна программы, в том числе и главного, поля уже заполнены значениями по умолчанию. Все значения в полях для ввода можно изменять. Основные и дополнительные параметры модели, описывающей процесс динамической вакуумной плавки, рассмотрены в предыдущем разделе.

Для упрощения процедуры ввода данных основной металл выбирается из встроенной в программу базы данных, при этом происходит автоматическое обновление полей, содержащих характеристики данного металла. В поле ввода «*Температура*» будет помещено значение температуры плавления основного металла, а в поле «*Давление*» – значение его равновесного давления пара. Эти значения впоследствии можно откорректировать вручную. Также из ба-

зы данных берутся значения плотности металла и его атомная масса. Эти значения в программе изменять нельзя.

Параметры плавки		Основной металл	
Температура, К	2850	Осн. металл	Nb
Количество проходов	1	Давление (P), Па	0.404265487
Скорость перемещения, мм/мин	2	Плотность, Кг/м <sup>3</sup>	8570
Длина образца (L), см	20	Атом.масса, а.е.м.	93
Длина зоны (l), см	1		
Диаметр (d), см	1		
Геометрический фактор(4l/d), $\frac{F}{S}$	4		
Время выдержки, сек	0		

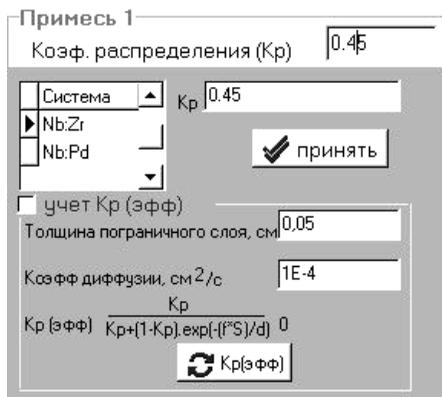
Примесь 1		Примесь 2 — <input type="checkbox"/> Учет	
Коеф. распределения (Kp)	0.45	Коеф. распределения (Kp)	1
C1, ат%	0.05	C2, ат%	0.05
Коеф. разделения (K1)	18.481172653	Коеф. разделения (K1)	0
<input type="button" value="Задать K1"/>		<input type="button" value="Задать K1"/>	

Рис. 11. Фрагмент главного окна программы ЗОНИС с полями ввода основных параметров (на примере системы Nb-Zr)

Поскольку в общем случае программа рассчитана на одновременный расчет распределения двух примесей, то в главном окне имеется две группы полей ввода и кнопок для задания параметров каждой из примесей: «Примесь 1» и «Примесь 2». Если расчет производится для двух примесей, то для второй примеси необходимо установить флажок «Учет». В этом случае для каждой из примесей отдельно задаются значения коэффициентов распределения и разделения.

Коэффициент распределения  $K_i^p$  выбирается из соответствующей базы данных для двойных систем в дополнительном окне, открываемом при щелчке мышью по полю ввода «Коэффициент распределения ( $K_p$ )» в главном окне. Предлагаемое базой данных значение коэффициента распределения можно изменить вручную. В программе предусмотрена возможность вычисления эффективного коэффициента распределения, для чего необходимо установить флажок в поле «Учет  $K_p$ (эфф)», заполнить поля ввода «Толщина пограничного слоя» и «Коэффициент диффузии» и нажать

кнопку  (рис. 12). Значение скорости плавки для вычисления значения эффективного коэффициента берется программой из соответствующего поля в основном окне.



Примесь 1

Коефф. распределения (Кр) 0.45

Система Кр 0.45

Nb:Zr

Nb:Pd

принять

учет Кр (эфф)

Толщина пограничного слоя, см 0.05

Коефф диффузии, см<sup>2</sup>/с 1E-4

Кр

Кр (эфф)  $\frac{K_p}{K_p + (1 - K_p) \cdot \exp(-f^2 S / d)}$  0

 Кр(эфф)

Рис. 12. Окно задания коэффициента распределения

Для удобства работы программа рассчитана на задание коэффициента разделения  $K_i$  примеси двумя способами:

1) явного, когда задается значение неизменного коэффициента разделения; применимо для случая большинства металлических примесей, а также газовых примесей, удаляющихся в атомарном состоянии или соединения с одним ее атомом;

2) неявного, когда производится расчет  $K_i$  по параметрам, описывающим концентрационную зависимость этого коэффициента. Второй способ задания  $K_i$  используется, когда при моделировании вакуумной плавки необходимо учитывать изменение коэффициента разделения с концентрацией.

Для задания концентрационной зависимости  $K_i$  нажатием в главном окне на кнопку «Задать  $K1$ » вызывается дополнительное окно «Задание  $K1, K2$ » (рис. 13).

Оно предназначено для ввода параметров, необходимых для вычисления коэффициента разделения. Причем если расчет проводится одновременно для двух примесей, то параметры для них задаются в этом одном окне. В окне приводится образец стандартных формул (форм) для расчета  $K_i$ , а поля для ввода заполнены значениями по умолчанию. Если рассматривается металлическая примесь, то в поле « $P1$ » автоматически заносится из базы данных зна-

чение давления пара над чистым примесным металлом. Это значение можно откорректировать вручную. Заметим, что если расчет проводится для одной примеси, то в полях «P2» и «P3» по умолчанию занесены нулевые значения.

Для вычисления значения коэффициента разделения для одной примеси следует нажать кнопку . Вычисленное значение отобразится рядом с этой кнопкой. Вторая аналогичная кнопка предназначена для второй примеси (здесь этот случай не рассматривается). После принятия программой (при нажатии кнопки ) введенных параметров расчета  $K_i$  и закрытия окна задания параметров коэффициента разделения, в поле «Коэффициент разделения» главного окна будет занесено вычисленное значение  $K_i$  при заданном начальном содержании примесей в металле.

Задание K1, K2

$$K_1 = \frac{1}{N_1} \frac{C_1 P_1 \sqrt{1/M_1} N_1^{n1} + C_2 P_2 \sqrt{1/M_2} N_1^{n2} N_2^{n3} - C_{осм} P_{осм} \sqrt{1/M_{осм}} \cdot \sqrt{T/T_k}}{C_{11} C_1 P_1 \sqrt{1/M_1} N_1^{n1} + C_{22} C_2 P_2 \sqrt{1/M_2} N_1^{n2} N_2^{n3} + C_{33} C_3 P_3 \sqrt{1/M_3} N_2^{n4} - C_{осм} P_{осм} \sqrt{1/M_{осм}} \cdot \sqrt{T/T_k} + C_4 P_{ме} \sqrt{1/M_4} (1 - N_1 - N_2)}$$

$$K_2 = \frac{1}{N_2} \frac{C_2 P_2 \sqrt{1/M_2} N_1^{n2} N_2^{n3} + C_3 P_3 \sqrt{1/M_3} N_2^{n4}}{C_{11} C_1 P_1 \sqrt{1/M_1} N_1^{n1} + C_{22} C_2 P_2 \sqrt{1/M_2} N_1^{n2} N_2^{n3} + C_{33} C_3 P_3 \sqrt{1/M_3} N_2^{n4} - C_{осм} P_{осм} \sqrt{1/M_{осм}} \cdot \sqrt{T/T_k} + C_4 P_{ме} \sqrt{1/M_4} (1 - N_1 - N_2)}$$

Примесь1		Сост	2	<table border="1"> <tr><td>N1, ат. доля</td><td>0.0005</td></tr> <tr><td>N2, ат. доля</td><td>0.0005</td></tr> <tr><td>Pме, Па</td><td>0.404265487362343</td></tr> <tr><td>T, К</td><td>2850</td></tr> <tr><td>M4</td><td>93</td></tr> </table>	N1, ат. доля	0.0005	N2, ат. доля	0.0005	Pме, Па	0.404265487362343	T, К	2850	M4	93
N1, ат. доля	0.0005													
N2, ат. доля	0.0005													
Pме, Па	0.404265487362343													
T, К	2850													
M4	93													
C1	1	Раст	0											
P1, Па	7.4519973	Маст	32											
M1, а.е.м	91	Тк, К	298											
n1	1													
C2	1	n3	1											
P2, Па	0	C11	1											
M2, а.е.м	1	C22	1											
n2	1	C33	1											
C3	1	C4	1											
P3, Па	0													
M3, а.е.м	1													
n4	1													

 18.4811726534724  
 0  


Рис. 13. Окно задания коэффициента разделения на примере системы Nb-Zr (пунктиром обведены параметры, используемые для задания коэффициента распределения металлических примесей в малых количествах)

Результаты расчета выводятся в виде графика зависимости отношения концентрации примеси к исходной по длине слитка (в линейном или логарифмическом масштабе), численных значений в начале и середине слитка, а также относительной потери массы слитка, рассчитанной в середине слитка с учетом испарения примесей (рис. 14).

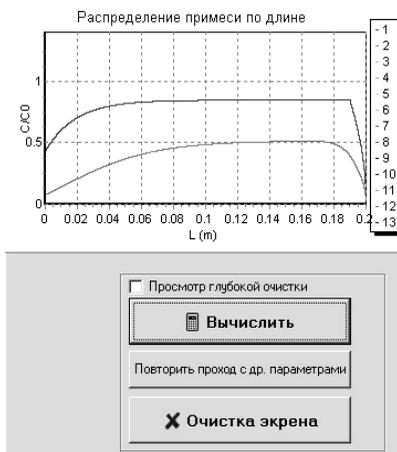


Рис. 14. Фрагмент главного окна программы

При щелчке по кнопке «Очистка экрана» приводится очистка поля диаграммы от предыдущих графиков.

Результаты моделирования вакуумной плавки можно сохранить в виде текстового файла с заданным именем, воспользовавшись опцией «Файл» в главном меню программы.

При проведении расчетов приходится задавать большое количество параметров модели. С целью упрощения процедуры возврата к ранее проведенным расчетам в программе предусмотрена возможность сохранения параметров модели в файле проекта, который впоследствии может быть открыт для продолжения расчетов. Эта возможность также реализована в главном меню программы.

## 4. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

### Лабораторная работа 1. Расчет коэффициента разделения

1. Для заданного рафинируемого металла и металлической примеси в предположении  $N_i \ll 1$  рассчитайте по формуле (7) температурную зависимость  $K_i$ . Проведите данный расчет с помощью программ El\_book и ЗОНИС. Сравните полученные результаты между собой.

2. Постройте графики зависимости равновесных давлений металла, металлической примеси и коэффициента разделения от температуры.

3. Для заданного рафинируемого металла с газообразующей примесью (азотом или кислородом, удаляющимся в молекулярном состоянии или в виде оксида) для заданной концентрации примеси  $N_i$  ( $N_i \ll 1$ ) рассчитайте температурную зависимость  $K_i$ . Расчет проведите в предположении полной необратимости процесса испарения с использованием программ El\_book и HSC Chemistry.

4. Постройте графики зависимости от температуры равновесных парциальных давлений металла, газообразующей примеси, а также коэффициента разделения.

5. Проанализируйте, существует ли для заданной газообразующей примеси предельная концентрация при условии полной необратимости процесса испарения. Если существует, то постройте график концентрационной зависимости  $K_i$ .

6. Постройте график зависимости коэффициента разделения газообразующей примеси от давления остаточного газа и определите, какого минимального содержания примеси в металле можно достигнуть при остаточных давлениях в  $10^{-6}$  и  $10^{-4}$  Па. Для этого воспользуйтесь формулой (19).

## Лабораторная работа 2. Моделирование зонной плавки с учетом испарения вещества

1. Для заданного рафинируемого металла и двух металлических примесей (легко- и труднолетучей) методом математического моделирования с помощью программы ЗОНИС исследуйте влияние длины расплавленной зоны, количества проходов зоны и температуры расплава на распределение примеси по длине слитка. Значение коэффициента распределения примеси  $K_i^p$  (между жидкой и твердой фазами) выберите из встроенной в программу базы данных. Значения коэффициента разделения  $K_i$  (между паровой и фазами) рассчитайте встроенными в программу средствами.

2. Полученные в п. 1 результаты представьте в виде соответствующих графиков.

3. Рассчитайте и постройте график зависимости потери массы слитка от температуры плавки.

4. Сравните полученные расчетные результаты при однопроходной плавке с результатами оценки глубины очистки по формуле (54), используя в этой формуле величину потери массы  $\psi$ , выдаваемую программой.

5. Проведите расчеты распределения примеси, аналогичные расчетам в п. 1, но в предположении отсутствия испарения примеси. Для этого задайте в программе нулевые значения давления пара примеси. Постройте графики, аналогичные графикам в п. 2.

6. Проанализируйте и объясните полученные результаты.

*Примечание:* для того, чтобы используемое из базы значение равновесного коэффициента распределения было близко к эффективному, все расчеты необходимо проводить при скорости перемещения зоны не более 1 мм/мин.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

### **Вопросы входного контроля**

1. Что такое равновесный коэффициент распределения? Как его можно определить из диаграммы состояния системы металл-примесь?
2. Что такое эффективный коэффициент распределения и как он связан с равновесным коэффициентом?
3. От каких параметров зависит значение эффективного коэффициента распределения?
4. Как изменяется степень очистки металла по длине слитка при увеличении числа проходов зоны и длины расплавленной зоны, если испарением примеси и основного металла можно пренебречь?
5. Что такое коэффициент разделения?
6. Как рассчитывается коэффициент разделения для металлических примесей?
7. Как рассчитывается коэффициент разделения для газообразующих примесей, удаляющихся в вакуум в виде двухатомных молекул?
8. Что такое полностью и частично обратимые процессы испарения примеси в вакуум?
9. Как учитывается частичная обратимость процесса испарения примеси при расчете коэффициента разделения?
10. В каком случае наблюдается предельная концентрация примеси, существующая даже в случае полностью необратимого процесса?

### **Вопросы выходного контроля**

1. Перечислите основные виды динамической вакуумной плавки.
2. Чем динамическая вакуумная плавка отличается от статической?
3. По какому закону изменяется концентрация примеси при статической вакуумной плавке?
4. Как можно использовать программу ЗОНИС для моделирования статической плавки?
5. Как проводится термодинамический расчет равновесного давления пара металла?

6. Выведите формулу Лэнгмюра (4) для скорости испарения вещества в вакуум, исходя из молекулярно-кинетической теории газов и понятия равновесного давления пара.

7. Перечислите основные типы концентрационной зависимости коэффициента разделения.

8. Как можно рассчитать предельное содержание азота (кислорода) в металле при заданном парциальном давлении газа в камере?

9. Что такое процесс автораскисления?

10. Какие раскисляющие добавки могут способствовать удалению кислорода при вакуумной плавке?

11. По каким молекулярным механизмам может удаляться кислород при вакуумной плавке тугоплавких металлов?

12. Составьте уравнение, описывающее коэффициент разделения кислорода при его удалении в молекулярном состоянии и в виде монооксида (диоксида).

13. Как с помощью термодинамических расчетов можно оценить равновесное давление кислорода, летучего монооксида (диоксида) и азота над расплавом тугоплавкого металла?

14. Выведите формулу (53).

15. Как зависит от времени статической плавки содержание летучей примеси в расплаве?

16. Выведите из общих уравнений материального баланса (30) и (40) уравнения (45) и (47), описывающие распределение примеси в переплавленном слитке для случая, когда можно пренебречь испарением вещества при зонной плавке.

## **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шулов В.А. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов. – М.: Энергоатомиздат, 1984.

2. Пфанн У.Г. Зонная плавка: Пер. с англ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Мир, 1970.

3. Ниобий и тантал / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990.

4. Нечаев В.В., Елманов Г.Н. Термодинамические расчеты металлургических процессов. – М.: МИФИ, 2001.

Геннадий Николаевич Елманов

Владимир Викторович Нечаев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКИ  
МЕТАЛЛОВ

Лабораторный практикум

Редактор М.В. Макарова

Подписано в печать 04.01.2008      Формат 60x84 1/16.

Печ.л. 3,0      Уч.-изд.л. 3,0      Тираж 120 экз.

Изд. № 3/74.      Заказ №

Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет).

115409, Москва, Каширское ш., д.31

Типография издательства «Тривант».

г. Троицк Московской области