

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавериненко, Н.Н.Пилипенко
Институт физики твердого тела, материаловедения
и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков

Приведены результаты исследований влияния вакуумных условий (степени вакуума, натекания в вакуумную систему и чистоты вакуума) на содержание примесей в активных тугоплавких металлах при рафинировании их различными физическими методами.

Для удовлетворения растущих потребностей современной техники в металлах и сплавах с заданными параметрами необходимо непрерывно совершенствовать металлургические процессы рафинирования. В связи с этим большое значение приобретают вопросы улучшения вакуумной среды, в которой проходят рафинировочные процессы. При рафинировании тугоплавких и химически активных металлов, даже при очень низких давлениях, концентрация газовых примесей и углерода в них может не только уменьшаться, но и возрастать из-за их поглощения, поэтому необходимо учитывать не просто давление остаточного газа, а парциальное давление компонентов с учетом активности металла [1].

В настоящей работе экспериментально изучено влияние вакуумных условий: степени вакуума (давления остаточных газов), натекания в вакуумную систему и чистоты вакуума (состава остаточных газов) на содержание примесей в тугоплавких и химически активных металлах при их отжиге, дистилляции, электронно-лучевой и зонной плавке.

Влияние вакуумных условий на содержание примесей в тантале было изучено при исследовании его взаимодействия с остаточными газами при нагреве в вакууме. Отжиг тантала при температуре 1875 К в течение 5 мин и давлениях $6,6 \cdot 10^{-4}$, $2,66 \cdot 10^{-3}$ и $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па приводит к изменению чистоты металла. В табл.1 представлена зависимость изменения чистоты образцов тантала от степени вакуума. Как следует из этих данных, при увеличении степени вакуума до давления $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па наблюдается незначительное повышение чистоты танталовых образцов, т.е. значений отношения электросопротивлений и, только при переходе к вакууму $6,6 \cdot 10^{-4}$ Па происходит резкое повышение чистоты образцов. Поскольку микротвердость линейно зависит от содержания примесей [2], то полученные значения величин микротвердости образцов после отжига в различном вакууме показывают, что с повышением вакуумных условий содержание примесей в металле уменьшается.

Отжиг образцов в сверхвысоком вакууме вызывает интенсивное газовыделение. На рис.1 представлено изменение парциальных давлений газов в камере от времени отжига ниобиевого образца при температуре 2700 К. Видно, что давление остаточных газов в камере приближается к насыщению уже после трехчасового отжига при данных вакуумных условиях. Выбор времени сверхвысоковакуумного обезгаживания образцов важная составляющая про-

цесса, обычно оно может быть от 10 до 24 ч в зависимости от материала и степени его чистоты.

Таблица 1

Зависимость чистоты образцов тантала от степени вакуума

Вакуум при отжиге, Па	Отношение сопротивлений, R(300K)/R(77K)	Микротвердость, МПа
$6,65 \cdot 10^{-4}$	3,8	670
$2,66 \cdot 10^{-3}$	2,5	2320
$6,65 \cdot 10^{-3}$	2,1	2700

Количество газа, которое выделяется из образца можно определить из уравнения [3]:

$$Q_i = S_i \int_{t_1}^{t_2} f [P_{i1}(t) - P_{i2}(t)] dt + V \int_{P_{i1}}^{P_{i2}} dP_i, \quad (1)$$

где V - объем камеры; S_i - производительность насоса; P_{i1}, P_{i2} - парциальное давление газа в камере; f - поправочный коэффициент.

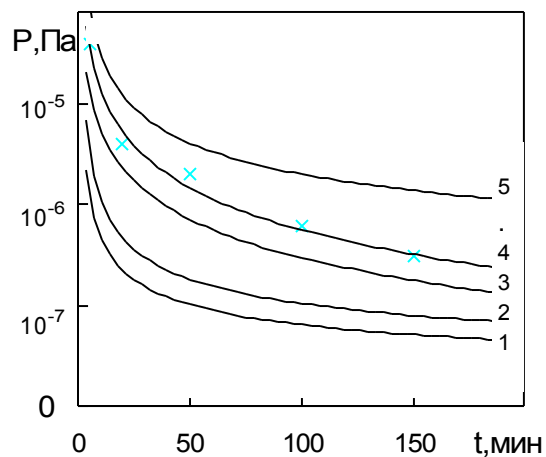


Рис.1. Изменение парциального давления газов в камере отжига при сверхвысоковакуумном отжиге образца ниобия. Газ с массовым числом: 1 - 14а.е.м., 2 - 44 а.е.м., 3 - 28 а.е.м., 4 - 2 а.е.м., 5 - показания прибора Ви-14

Используя уравнение (1), было рассчитано количество газов, выделившихся из образцов ниобия при отжиге: водород $2,0 \cdot 10^{-5}$, азот и оксид углерода - $2,3 \cdot 10^{-4}$, диоксид углерода $0,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%. В результате проведенного отжига получены образцы с отношением электросопротивлений $R(300K)/R(4,2K) = 800$.

Кроме остаточного давления, большое влияние

на газонасыщение химически активных металлов оказывает натекание вакуумной системы и чистота вакуума. Натекание определяется приростом давления в вакуумной камере за единицу времени, умноженным на объем камеры и выражается в Па·л/с. Натекание газов в вакуумную систему зависит от герметичности уплотнений и перепада давлений и температур в окружающей среде и в вакуумной камере. Уравнение, связывающее прирост содержания активных газов в металле с натеканием в системе, имеет следующий вид [4]:

$$\Delta C_i = \frac{qM_i}{RTu} e^{-\frac{PNl}{BS}}, \quad (2)$$

где ΔC_i - прирост содержания активных газов в металле за плавку; q - натекание газа в камеру; M_i - молекулярная масса газа; R - газовая постоянная; u - скорость плавки; P - общее давление в камере; N - объемный поток газа от зоны плавки к насосу; l - расстояние от уровня расплава до верхнего торца кристаллизатора; S - площадь зазора между электродом и кристаллизатором; B - величина, учитывающая массы и радиусы молекул газов. Из уравнения (2) следует, что прирост содержания газов в металле прямо пропорционален величине натекания.

Экспериментальные исследования влияния ве-

личины натекания в вакуумную камеру при электронно-лучевой плавке (ЭЛП) металлов на их чистоту были проведены на ниобии и ванадии. После установления определенной величины натекания в рабочую камеру проводилась плавка образцов. При плавке давление в камере снижалось на некоторую величину за счет поглощения газа образцом, а после окончания плавки увеличивалось до установленной величины.

В табл.2 приведены результаты экспериментов, характеризующие влияние натекания на содержание примесей в ванадии при электронно-лучевой плавке. Повышение величины натекания во время плавки приводит к большему поглощению примесей расплавленным металлом, что подтверждается уменьшением критической температуры сверхпроводящего перехода T_k ванадиевых образцов, которая чувствительна к примесному и структурному состоянию образцов. Изменение критической температуры сверхпроводящего перехода от степени чистоты ниобия и ванадия представлено на рис.2.

Кроме величины вакуума и натекания в камеру, при вакуумном рафинировании металлов большое значение приобретает также чистота вакуумной среды (состав остаточных газов).

Таблица 2

Влияние величины натекания на чистоту ванадия

Натекание, см ³ /ч	Давление в камере, Па	Количество поглощенного газа, см ³	Содержание примесей ·10 ³ , мас.%			T _к , К
			O ₂	N ₂	H ₂	
400	9,0·10 ⁻²	4,0	7,0	9,0	0,9	5,00
230	5,3·10 ⁻²	3,4	8,0	3,0	1,0	5,06
180	1,8·10 ⁻²	2,1	7,8	3,5	0,8	5,06
90	4,5·10 ⁻³	1,0	8,7	4,0	1,7	5,07
60	2,6·10 ⁻³	0,33	8,4	4,0	1,1	5,11

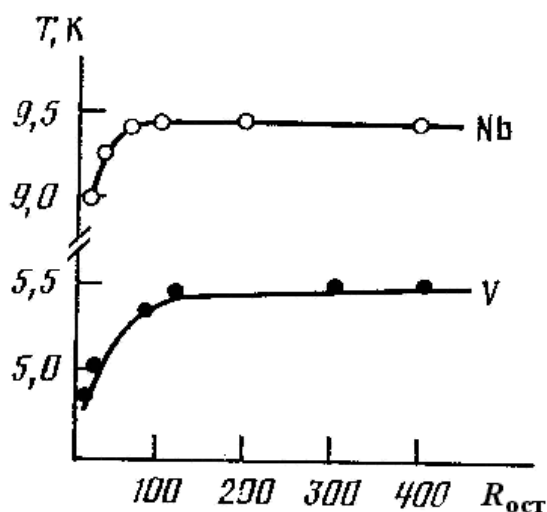


Рис. 2. Изменение T_k ниобия и ванадия в зависимости от $R_{ост}$

В существующих промышленных плавильных печах откачка осуществляется пароструйными масляными насосами. В спектре остаточных газов вакуумных камер, откачиваемых такими насосами, содержится водород, водяной пар, азот, кислород и двуокись углерода, углеводороды и др. При работе пары масла диффундируют в камеру и продукты его

крекинга (компоненты газа с массовыми числами более 44 а.е.м.), которые образуются при высоких температурах, взаимодействуют с металлом, насыщая его газами и углеродом. Для снижения потока паров масла, а следовательно, и углеродосодержащих продуктов его крекинга необходимо применять ловушки или использовать для откачки безмасляные средства откачки.

Повышение чистоты вакуума и снижение остаточного давления в камере способствуют более глубокому рафинированию и повышению чистоты металлов, улучшению их механических свойств. Процесс зонной плавки циркония позволяет более ярко выделить влияние чистоты вакуумных условий на чистоту металла, так как при проведении этого процесса соотношение между поглощающей поверхностью и объемом расплавленного металла велико. В табл.3 приведено влияние вакуумных условий и способа откачки на содержание примесей внедрения в цирконии после зонной плавки [5].

Таблица 3

Влияние вакуумных условий и способа откачки на микротвердость и содержание примесей внедрения в цирконии после зонной плавки [5]

Условия зонной плавки	Содержание примесей, $\cdot 10^{-3}$ мас. %			H_{μ} , МПа
	O ₂	N ₂	C	
Исходный	40	6,0	35	1100
$P < 6,6 \cdot 10^{-4}$ Па *	25	4,0	15	900
$P < 1,3 \cdot 10^{-5}$ Па *	2,5	3,0	12	650
$P \sim 6,6 \cdot 10^{-6}$ Па **	2,0	2,0	9,0	600

* - паромасляный насос; ** - криогенный насос.

На рис.3 приведено изменение концентрации кислорода, азота и углерода в образце циркония после проведения зонной плавки в различном вакууме, из которого следует, что повышение вакуумных условий зонной плавки при равных прочих параметрах (скорость, число проходов) приводит к снижению концентрации примесей внедрения в цирконии.

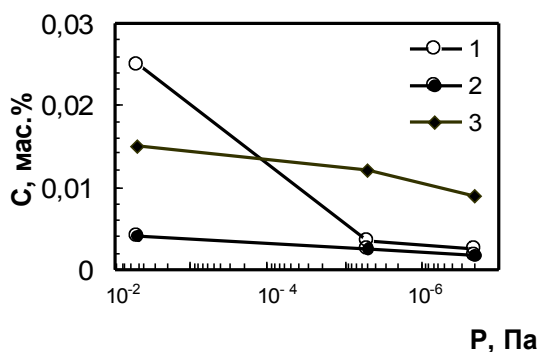


Рис.3. Изменение содержания примесей кислорода (1), азота (2) и углерода (3) в образцах циркония после одинакового числа проходов расплавленной зоны в различном вакууме

Содержание примесей в ниобии после электронно-лучевой плавки в различных вакуумных условиях приведено в табл.4. Видно, что наиболее эффективная очистка от примесей внедрения происходит во время плавки с откачкой установки геттероионным и титановым сублимационным насосом. Применение такой системы откачки позволяет достичь минимального давления в спектре остаточных газов и исключить наличие тяжелых углеводородов в установках металлургического типа.

Изучено влияние вакуумных условий на эффективность очистки иттрия от примесей внедрения при дистилляции [6]. В табл.5 приведено изменение концентрации примесей внедрения в иттрии во время дистилляции в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$.. $5 \cdot 10^{-6}$ Па, при этом применялись различные способы откачки. Наиболее высокая степень очистки была достигнута в том случае, когда процесс дистилляции иттрия проводили в вакуумной камере с низким натеканием в изолированном объеме.

Таблица 4

Содержание примесей в ниобии после плавки

Материал	Содержание примесей, $\cdot 10^3$, мас. %			
	O ₂	N ₂	H ₂	C
1	16	5,8	2	11
2	5	2,4	9	6
3	3,8	1,6	0,8	4,6
4	9,3	4,5	1,7	8

Примечание.. 1 - ниобий исходный НбШ; 2 - ЭЛП с геттероионной системой откачки, 3 - ЭЛП с геттероионной и сублимационной системой откачки; 4 - ЭЛП с масляной системой откачки.

Таким образом, проведенные исследования по влиянию вакуумных условий на процессы рафинирования показали, что изменение величины вакуума, его чистоты и натекания в вакуумную систему при рафинировании химически активных и тугоплавких металлов физическими методами (электронно-лучевой плавкой, зонной плавкой, высокотемпературным отжигом и дистилляцией) существенно влияет на чистоту получаемых металлов. С улучшением вакуумных условий степень очистки металлов от примесей внедрения повышается.

Таблица 5

Изменение содержания примесей в иттрии при различных вакуумных условиях дистилляции [6]

Примесь	Содержание примеси 10^3 , мас.%			
	исходн.	непрерывная откачка		изолиров. объем
		$5 \cdot 10^{-5}$ Па	$5 \cdot 10^{-6}$ Па	
H ₂	75	2	1	4,9
N ₂	69	2,2	2	1,5
O ₂	290	50	30	<10
C	80	30	15	8

ЛИТЕРАТУРА

- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко. Влияние вакуумных условий на рафинирование активных тугоплавких металлов // *Высокочистые вещества*. 1994, №3, с.76-83.
- В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович. *Микротвердость металлов*. М.: "Металлургия", 1969, с.247.
- Л.Н. Козина, А.В. Ревякин. Термодинамический анализ раскисления жидкого ниобия // *Известия АН СССР. Серия: Металлы*. 1975, №4, с.24-26.
- М.В. Мальцев, Л.И. Клячко, Е.Д. Доронькин, А.В. Абалихин. *Вакуумная металлургия тугоплавких металлов и твердых сплавов*. М.: "Металлургия", 1981, с.272.
- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, Л.Н. Решетова и др. Очистка циркония зонной перекристаллизацией в вакууме // *Металлы*. 1975, № 1, с.41-44.
- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко и др. Рафинирование редкоземельных металлов физическими методами // *Высокочистые вещества*. 1993, №2, с.5-12.