

УДК 669.297

РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ И ГАФНИИ

В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко, Д.А. Солопихин

Национальный Научный Центр “Харьковский физико-технический институт”,

ул. Академическая 1, г. Харьков, 61108, Украина

E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 14 ноября 2006 г.

В данной работе представлены расчеты предельных коэффициентов распределения отдельных примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в Zr и Hf методами математического анализа диаграмм состояния и графическим методом экстраполяции линий солидуса и ликвидуса на нулевую концентрацию. Показано совпадение значений $k_{0 \text{ limB}}$, определенных этими расчетными методами. Полученные данные по значениям предельных коэффициентов распределения исследуемых примесей в Zr и Hf расширяют круг систем, представляющих интерес для оценки эффективности кристаллизационной очистки этих металлов. Определены температурные и концентрационные параметры достижения предельных значений $k_{0 \text{ limB}}$ примесей в этих металлах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цирконий, гафний, коэффициенты распределения, направленная кристаллизация, диаграммы состояния, примеси, растворимость, рафинирование.

Интерес к чистым цирконию и гафнию связан прежде всего с широким применением их в атомной энергетике в качестве конструкционных материалов – оболочек топливных элементов (Zr) и поглощающих стержней системы управления и защиты атомных реакторов (Hf). Использование Zr и Hf в атомной энергетике и других областях техники таких, как космической, химической промышленности, электронике выдвигают повышенные требования к чистоте этих металлов.

Одним из способов повышения чистоты металлов является зонная плавка в вакууме. Важным параметром, характеризующим поведение примеси при кристаллизационной очистке, является ее коэффициент распределения (КР). По известным значениям КР можно заранее качественно оценивать эффективность процесса кристаллизационной очистки и достигаемую чистоту рафинируемого металла. Для детальных же расчетов влияния условий направленной кристаллизации (НК) на глубокую очистку металлов и расчетов эффективности очистки в качестве исходных данных всегда используются значения КР.

В литературе оперируют тремя характеристиками КР. Эффективный КР примеси k_B представляет собой отношение концентрации примеси в начальной и конечной части слитка. Величина k_B может быть больше или меньше единицы и зависит от условий затвердевания – скорости кристаллизации и степени перемешивания жидкости. Значение эффективного КР примеси k_B не является “инвариантом” конкретной системы основа-примесь и, по этой причине, величины k_B для разных условий НК нельзя сравнивать между собой и ими нельзя оперировать в построении каких-либо зависимостей, корреляций и т.п. Значения k_B могут быть использованы только для грубой оценки поведения примесей при очистке вещества. Эффективные КР примесей k_B определяются только экспериментальным путем.

Одним из важных параметров процессов НК являются равновесные КР примесей k_{0B} , которые определяются термодинамическими свойствами основного компонента А и примеси В при скорости кристаллизации, равной или близкой нулю. Равновесный коэффициент распределения примеси k_{0B} равен отношению равновесных концентраций данного компонента в двух соседствующих фазах, а не концентраций вообще. Хотя на практике равновесное затвердевание редко достигается, т.к. скорость диффузии в твердом состоянии обычно мала, для оценки рафинирующего действия НК вещества фундаментальную и практическую ценность как опорный справочный материал имеют именно равновесные КР примесей k_{0B} . Равновесные значения k_{0B} определяются, как правило, из двойных диаграмм состояния (ДС) основа – примесь, или экстраполяцией на нулевую скорость кристаллизации экспериментально определяемых эффективных КР примесей k_B .

В большинстве случаев до области предельно разбавленных растворов линии ликвидуса и солидуса ДС не прямолинейны и величина k_{0B} зависит от концентрации примесного элемента. При предельном же снижении содержания примесного элемента k_{0B} будет стремиться к своему постоянному предельному значению $k_{0 \text{ limB}}$, определение которого представляет значительный интерес при глубокой очистке металлов.

Для Zr и Hf предельные КР примесей $k_{0 \text{ limB}}$ известны для немногих элементов и часто лишь ориентировочно. Так, в цирконии определены значения $k_{0 \text{ limB}}$ только для таких примесей, как (Al, Fe, V, Cu, Nb, Mo, Sn, Pt). Для гафния количество примесей с известным значением $k_{0 \text{ limB}}$ значительно шире (B, C, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.) [1 с. 285-260, 2 с. 285, 3]. Однако спектр важных примесных элементов в Zr и Hf не ограничивается указанными элементами и знание предельных КР $k_{0 \text{ limB}}$ других примесей в этих металлах также представляет практический интерес.

Целью данной работы является расчет предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в цирконии и гафнии с помощью квадратичной аппроксимации линий солидуса и ликвидуса диаграмм состояния двойных систем и методом графической экстраполяции этих линий в области малых концентраций.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для расчетов $k_{0 \text{ limB}}$ в цирконии и гафнии применялся метод математического анализа и графической экстраполяции температурно-концентрационных кривых растворимости примеси в жидкой и твердой фазах в точке их пересечения при температуре плавления чистого компонента T_{MA} , т.е. когда концентрация примеси В стремится к нулю [1, 4-6].

В данном случае форма линий солидуса и ликвидуса диаграмм состояния (ДС) зависимости температуры от концентрации примеси с достаточной точностью выражаются полиномами второго порядка:

$$T_S = p_{SB} \cdot x_{SB}^{*2} + q_{SB} \cdot x_{SB}^* + T_{MA}, \quad (1)$$

$$T_L = p_{LB} \cdot x_{LB}^{*2} + q_{LB} \cdot x_{LB}^* + T_{MA}, \quad (2)$$

где x_{SB}^* , x_{LB}^* - концентрации примесей в твердой и жидкой фазах в аппроксимирующих уравнениях, ат. %; p_{SB} , q_{SB} , p_{LB} , q_{LB} - коэффициенты регрессии.

Уравнения (1) и (2) введением разности температур $T_{MA} - T_S = \Delta T_S$ и $T_{MA} - T_L = \Delta T_L$, преобразуются к виду:

$$\Delta T_S = -p_{SB} \cdot x_{SB}^{*2} - q_{SB} \cdot x_{SB}^*, \quad (3)$$

$$\Delta T_L = -p_{LB} \cdot x_{LB}^{*2} - q_{LB} \cdot x_{LB}^*. \quad (4)$$

Поскольку по определению равновесный КР k_{0B} представляет собой изотермическое отношение концентрации примеси x_{SB}^*/x_{LB}^* , должно соблюдаться равенство $\Delta T = \Delta T_L = \Delta T_{MA}$. Из уравнений (3) и (4) выводится явное выражение равновесного КР как функции концентрации примеси:

$$k_{0B} = \frac{p_{LB} \cdot x_{LB}^* + q_{LB}}{p_{SB} \cdot x_{SB}^* + q_{SB}}. \quad (5)$$

Предельный КР примеси $k_{0 \text{ limB}}$ можно определить как предельное значение равновесного коэффициента k_{0B} при $T \rightarrow T_{MA}$ или концентрации примеси $(x_{L,S,B}^*) \rightarrow 0$. Это значение может быть получено из (5) при $(x_{L,S,B}^*) \rightarrow 0$:

$$k_{0 \text{ limB}} = \frac{q_{LB}}{q_{SB}}. \quad (6)$$

Необходимо отметить, что описанный выше метод математического анализа линий солидуса и ликвидуса ДС для определения $k_{0 \text{ limB}}$ примесей в Zr и Hf не выявляет зависимости КР примесей от концентрации и не определяет значение концентраций примесей, при которых достигаются предельные значения коэффициентов распределения. Это связано с тем, что в обычном представлении ДС нельзя получить соотношения между температурой и концентрацией в области сверхчистых веществ. Полученные аппроксимирующие уравнения позволяют решить эту задачу графическим методом. Для этого используется полу- и логарифмический масштаб изображения. Это позволяет осуществить графическое представление ДС в области сверхнизких концентраций примесей.

Графический метод заключается в экстраполяции линий солидуса и ликвидуса на нулевую концентрацию примеси, что позволяет определить параметры $(\Delta T_{MA}$ и $x_{LB}^*)$ достижения значений $k_{0 \text{ limB}}$. Такая экстраполяция также позволяет однозначно определить значения предельных КР примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в области сверхчистого вещества, которые характеризуются для каждой системы основа – примесь постоянной величиной. Для низких концентраций при изображении в координатах $\Delta T_{MA} = f(\lg x_{L,B}^*)$ линии солидуса и ликвидуса располагаются одна от другой на расстоянии, которое представляется в виде:

$$\lg k_{0 \text{ limB}} = \lg x_{SB}^* - \lg x_{LB}^*. \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет выполнить графическое представление зависимости коэффициента распределения примеси от концентрации и определить предельное его значение $k_{0 \text{ limB}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вышеприведенные выкладки использовались для расчетов $k_{0 \text{ limB}}$ в цирконии и гафнии. Коэффициенты регрессии рассчитывались с помощью компьютера по разработанному алгоритму методом наименьших квадратов по взятым из ДС [7 Т.1 с. 110-703, Т.2 с. 874-914, Т.3 с. 411-672] парам значений: $T_S(i)$, $x_{SB}(i)$ и $T_L(j)$, $x_{LB}(j)$; $i, j = 1, 2, 3 \dots$

В таблице приведены значения коэффициентов регрессии для линий солидуса и ликвидуса в системах Zr, Hf – В и рассчитанные по формуле (6) значения $k_{0 \text{ limB}}$ для рассмотренных элементов – примесей. В таблице представлены примеси с ограниченной растворимостью в Zr и Hf в твердой фазе. Как видно из таблицы, для большинства примесей в Zr, Hf значения $k_{0 \text{ limB}}$ значительно отличается от единицы, что должно приводить к заметному перераспределению их при направленной кристаллизации, например, при зонной плавке. Ввиду значимости системы Zr – Hf [7 Т.2 с. 923], обладающей неограниченной растворимостью в твердом состоянии и не корректностью применения данного метода к таким системам, ниже представлен расчет равновесных КР k_{0B} одного в другом по термодинамическим параметрам из выражения [1]:

$$k_{0B} = \exp[\Delta H_{MB} \cdot (T_{MB} - T_{MA}) / R \cdot T_{MA} \cdot T_{MB}], \quad (8)$$

где T_{MB} – температура плавления примесного компонента В, ΔH_{MB} – энтальпия плавления компонента В, R – универсальная газовая постоянная.

Определенные таким образом значения равновесных КР следующие: $k_{0Hf}^{Zr} = 1,2$ и $k_{0Zr}^{Hf} = 0,82$. Для расчетов брались следующие термодинамические параметры: $T_{MZr} = 2125$ К, $\Delta H_{MZr} = 23,0$ кДж·моль⁻¹, $T_{MHf} = 2495$ К, $\Delta H_{MHf} = 21,77$ кДж·моль⁻¹, $R = 8,31$ кДж·кмоль⁻¹·град⁻¹ [1].

Таблица. Значения коэффициентов регрессии уравнений линий солидуса и ликвидуса в системах Zr, Hf – В и значения предельных коэффициентов примесей $k_{0 \text{ limB}}$

Система	p_{SB}	q_{SB}	p_{LB}	q_{LB}	$k_{0 \text{ limB}}$
Zr – Cr	3,9586	- 101,2225	- 0,1172	- 16,4299	0,16
Zr – Ag	- 2,3822	- 80,4422	0,4379	- 53,4391	0,66
Zr – В	- 0,0878	- 18,8300	- 0,0592	- 3,2073	0,17
Zr – Ge	- 51,6459	- 524,1336	- 0,5779	- 29,9242	0,06
Zr – Be	- 0,3050	- 32,7129	- 0,3205	- 18,2500	0,55
Zr – Th	5,6695	- 54,0352	- 0,1259	- 10,4266	0,19
Zr – Ni	- 41,3201	-158,9187	0,3953	- 46,1247	0,26
Zr – Co	-138,3829	- 91,3122	- 0,7256	- 9,1872	0,1
Zr – Sb	3,5312	- 71,5902	- 0,9650	- 8,0960	0,12
Zr – Bi	0,9168	- 51,0357	- 0,1873	- 17,8367	0,35
Zr – Si	-351,2328	- 42,4122	- 0,0966	- 26,8139	0,63
Zr – Ti	- 0,0205	- 4,4895	- 0,0440	- 1,1935	0,27
Zr – Mn	- 3,4509	- 56,7022	- 0,3765	- 18,8390	0,33
Hf – Au	- 1,6235	- 68,9545	- 0,2126	- 16,0279	0,23
Hf – Cu	- 7,9823	-113,6168	- 0,1846	- 28,3098	0,25
Hf – Os	0,8046	- 68,0924	0,2791	- 41,4923	0,61
Hf – Re	0,9505	- 28,4502	- 0,1727	- 10,6340	0,37
Hf – Ru	1,2555	- 61,7604	- 0,0943	- 16,8802	0,27
Hf – Ge	-271,9821	-101,8796	- 2,7905	-21,0319	0,2
Hf – Be	- 21,5795	- 51,3608	- 0,2226	- 16,0413	0,3
Hf – Th	- 4,4577	- 26,1268	- 0,1092	- 5,7390	0,22

На рис. 1, 2 представлены бинарные ДС в полу- и логарифмических координатах систем Zr – Bi, Zr - Cr, Hf – Os, Hf – Au.

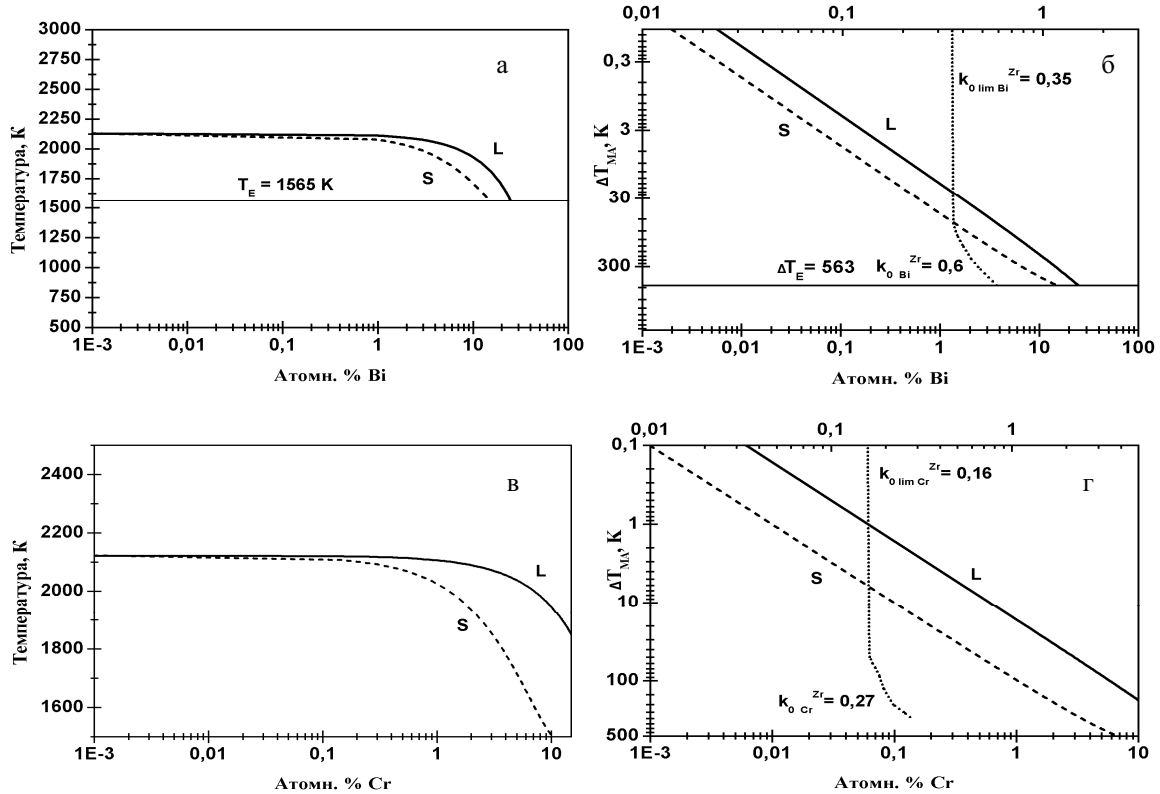


Рис. 1. Бинарные диаграммы состояния систем Zr – Bi, Zr – Cr и $k_{0 \lim Bi}^{Zr}$, $k_{0 \lim Cr}^{Zr}$, определенные методом графической экстраполяции: а, в – ДС систем Zr – Bi, Zr – Cr в полулогарифмических координатах; б, г – ДС систем Zr – Bi, Zr – Cr в логарифмических координатах

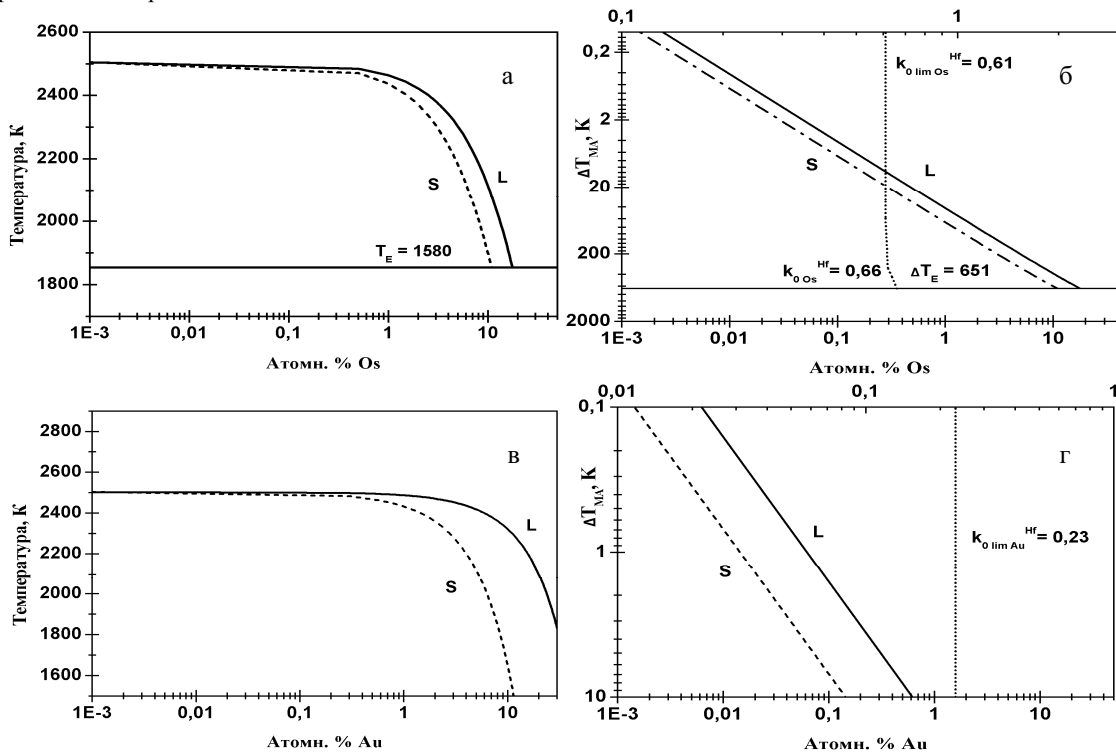


Рис. 2. Бинарные диаграммы состояния систем Hf – Os, Hf – Au и $k_{0 \lim Os}^{Hf}$, $k_{0 \lim Au}^{Hf}$, определенные методом графической экстраполяции: а, в – ДС систем Hf – Os, Hf – Au в полулогарифмических координатах; б, г – ДС систем Hf – Os, Hf – Au в логарифмических координатах

Там же представлены графические зависимости равновесных значений КР этих примесей от концентрации: $k_{0B} = f(\Delta T, x_{LB}^*)$ и определены их значения в предельном случае, т.е. предельные значения КР $k_{0\text{lim}B}$ этих примесей. На рис. 2г линии солидуса и ликвидуса являются параллельными. Это свидетельствует о том, что в области очень низких концентраций коэффициент распределения k_{0B} уже не имеет существенной зависимости от концентрации и идентичен своему предельному значению $k_{0\text{lim}Au}^{Hf} = 0,23$. Для систем Zr – Bi, Zr – Cr, Hf – Os взята более широкая область температур, вплоть до температуры эвтектики. Поэтому на рис. 1,2 можно видеть изменение значений равновесных КР $k_{0Bi}^{Zr} = 0,6$, $k_{0Cr}^{Zr} = 0,27$, $k_{0Os}^{Hf} = 0,66$ при эвтектике, до их предельных значений $k_{0\text{lim}Bi}^{Zr} = 0,35$, $k_{0\text{lim}Cr}^{Zr} = 0,16$, $k_{0\text{lim}Os}^{Hf} = 0,61$. Необходимо отметить, что в рассматриваемых интервалах температур равновесные КР примесей Bi и Cr в Zr уменьшаются в сторону своих предельных значений примерно в 2 раза, в то время, как для Os в Hf такое изменение составляет величину $< 10\%$.

Из представленных рисунков (рис. 1а,в и рис. 2а,в) также видно, что предельные значения КР указанных примесей $k_{0\text{lim}B}$ в цирконии и гафнии достигаются при $\Delta T_{MA} < 10$ К и концентрациях примесей $x_B^* < 0,1$ ат. %, т.е. при таких концентрациях примесей их КР стремятся к постоянным предельным значениям. Для других приведенных в таблице примесей, представление ДС в полулогарифмическом масштабе определяет такие же значения параметров достижения $k_{0\text{lim}B}$. Необходимо также отметить хорошее совпадение значений $k_{0\text{lim}B}$, полученных методом математического анализа кривых ДС и определенных методом графической экстраполяции линий L и S с учетом выражения (7), рис. 1 б,г и рис. 2 б,г.

ВЫВОДЫ

Представлены результаты расчетов предельных коэффициентов распределения $k_{0\text{lim}B}$ отдельных примесей в Zr и Hf методами математического анализа кривых ДС и методом графической экстраполяции их на нулевую концентрацию. Отмечено совпадение значений $k_{0\text{lim}B}$, определенных этими расчетными методами. Для отдельных примесей графическим методом выявлена закономерность изменения коэффициентов распределения с концентрацией. Определены параметры достижения (ΔT_{MA} , К и x_B^* , ат. %) предельных значений $k_{0\text{lim}B}$ примесей в цирконии и гафнии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартел И., Булинг Э., Хайн К., Кухарж Л. Кристаллизация из расплавов. Справ. изд.: Пер. с нем. - М.: Металлургия, 1987. - 320 с.
2. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г. Межфазовые коэффициенты распределения. - М.: Наука, 1992. - 399 с.
3. Осипов А.Д. О равновесных коэффициентах распределения примесей у элементов IV – VI групп ПСЭ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. – 2006. – № 1(15). – С.57 – 59.
4. Kuchař L., Wozniaková B., Drápala J. Segregation behaviour during the zone melting of refractory metals // Journal of Crystal Growth. – 1981. – V.52. - P.359 - 366.
5. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. Определение предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0\text{lim}B}$ в кадмии и цинке // Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. - 2002. - №1(12) - С.151 - 155.
6. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. Расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0\text{lim}B}$ при направленной кристаллизации металлов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. - 2003. - №5(13). - С.3 - 6.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3-х т. /Под общ. ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. Т.1. – 991 с.; 1997. Т.2. – 1023 с.; 2001. Т.3. – 872 с.

CALCULATION OF THE LIMITING DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF ADMIXTURES IN ZIRCONIUM AND HAFNIUM

V.M. Azhazha, G.P. Kovtun, A.P. Shcherban', O.A. Datsenko, D.A. Solopikhin

National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”

Academicheskaya st.1, Kharkov, 61108, Ukraine

In the present work the results of accounts the limiting distribution coefficients $k_{0\text{lim}B}$ of separate impurities in zirconium and hafnium are presented. The calculations are carried out using the method mathematical analysis of liquidus and solidus curves of diagram states and graphical method of extrapolation these curves at zero concentration. It is shown coincidence of values $k_{0\text{lim}B}$ determined by these settlement methods. The received data on values the limiting distribution coefficients of researched impurities in Zr and Hf are expanded a circle of the systems which represent interest for estimation the efficiency of purification these metals by crystallization methods. It has been determined the temperature and concentration parameters achievement of limiting values $k_{0\text{lim}B}$ considered impurities in these metals.

KEY WORDS: zirconium, hafnium, distribution coefficients, directional crystallization, diagram states, admixtures, solvency, purification.