METALLVERDAMPFUNG AUS FLÜSSIGEN LEGIERUNGEN

Blacha L.¹, Fröhlichová M.², Buzek J.¹

 ¹ Technische Hochschule, Metallurgische Fakultät, ul. Krasińskego 8, 40-019 Katowice, Polen
 ² Technische Universität, Huttmänische Fakultät, Košice, Slovakei

VYPAROVANIE KOVOV ZO ZLIATIN V TEKUTOM STAVE

Blacha L.¹, Fröhlichová M.², Buzek J.¹

¹ Technická univerzita, Hutnícka fakulta, ul. Krasińskego 8, 40-019 Katowice, Poľsko

² Technická univerzita, Hutnícka fakulta, Košice, Slovensko

METAL EVAPORATION FROM LIQUID ALLOYS

Blacha L.¹, Fröhlichová M.², Buzek J.¹

¹ Technical University, Metallurgical Faculty, Krasińskego 8, 40-019 Katowice, Poland ² Technical University, Metallurgical Faculty, Košice, Slovakia

Abstrakt

V procesoch vysokoteplotnej metalurgie sa vyskytuje vyparovanie komponentov kovového kúpeľa. Samotný proces vyparovania kovov je prípadom heterogénneho procesu, ktorý prebieha medzi kvapalnou a plynnou fázou. Avšak v prípade, ak proces neprebieha v homogénnej fáze, substancie vyskytujúce sa v rôznych fázach reagujú spolu iba vtedy, ak majú prístup k medzifázovej hranici. Na celkovú rýchlosť procesu má v tomto prípade vplyv nielen chemická afinita, ale tiež transport hmoty.

Zmena teploty a tlaku v systéme, ako aj hydrodynamické podmienky, majú značný vplyv na rýchlosť vyparovania. Chemické zloženie kúpeľa a prítomnosť povrchovo aktívnych látok môže tiež spôsobiť zmenu rýchlosti vyparovania.

V článku je pojednané o kinetike vyparovania kovov z kvapalných zliatin. Je analyzovaný vplyv takých faktorov, ako: tlak, chemické zloženie kovového kúpeľa a druh atmosféry.

Na základe realizovaného výskumu bolo zistené, že v metalurgických procesoch, zníženie tlaku v systéme zintenzívni odparovanie kovov. Súčasne sa mení etapa, ktorá limituje proces odparovania. Odpor proti penetrácii (infiltrácii) sa v plynnej fáze zmenšuje, rozhodujúcu úlohu zohráva odpor kvapalnej fázy a niekedy dokonca samotné vyparovanie.

Zvýšenie obsahu kyslíka v kovovom kúpeli môže proces vyparovania zmierniť poklesom povrchového napätia, ako aj vznikom blokujúcej oxidickej vrstvy na povrchu kúpeľa. Súčasne sa môže proces vyparovania zintenzívniť v prípade vzniku povrchových kovových oxidov, ktoré spôsobujú vyšší rovnovážny tlak v porovnaní s tlakom čistého kovu.

Abstract

In the article it has been discussed the kinetics of metal evaporation processes from liquid alloys.

The influence of following factors such as : pressure , bath composition and the kind of gaseous atmosphere on the process rate has been determined.

It has been showed that:

- in the metallurgical process the pressure lowering leads to increasing the evaporation of metals. Simultaneously follows a change of step which limits an evaporation process. The mass transfer resistance in the gaseous phase decreases and the liquid phase resistance , and sometimes the evaporation , becomes decisive.
- the increase of oxygen contents in the metal bath can block the evaporation prcess by decreasing the surface tension as well as by composing of blocking metal oxide layer on the bath surface. At the same time oxygen can increase the evaporation process when volatile compounds of metal oxide having bigger equilibrium pressure than the metal vapour pressure are creating.
- in the evaporation process taking place in an inert or reducing atmosphere its rate depends on the factor of metal vapour diffusion.

Key words: metals evaporation, kinetics of evaporation, pressure, atmospheare, mass transport

Kurzfassung

Im Artikel wurde die Kinetik der Metallverdampfung aus flüssigen Legierungen besprochen. Man hat den Einfluss solcher Faktoren wie Druck Zusammensetzung des Bades und Art. der Atmosphäre betrachtet.

Es wurde festgestellt dass:

- in metallurgischen Prozessen, die Drucksenkung im System intensiviert die Metallverdampfung.Gleichzeitig ändert sich die Etappe, die den Verdamfungsprozess limitiert. Eindringungswiderstand in der Gasphase wird kleiner; eine entscheidene Rolle spielt der Widerstand der flüssigen Phase und manchmal sogar selbst die Verdampfung.
- Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im metallischen Bad kann den Verdampfungsprozess durch die Senkung der Oberflächenspannung sowie durch die Bildung einer blokierender Oxischicht auf der Oberfläche des Bades vermindern. Gleichzeitig kann sie den Prozess der Verdampfung intensivieren im Fall der Bildung von flüchtigen Metalloxiden,die höheren Gleichgewichtsdruck im Vergleich zu dem Druck von reinen Metall erweisen.
- Bei einem Verdampfungsprozess, der in einer inerten oder Reduktionsatmosphäre stattfindet, über seine Geschwindigkeit entscheidet der Wert des Metalldmpfsdiffusionsfaktors im analysierten Gas.

Im Artikel wurde eine Übersicht über die Prozesse der Metallverdampfung aus flüssigen Legierungen vorgestellt.Man hat den Einfluss solcher Parameter wie Druck, Zusammenstzung des Metallbades und Art der Gasatmosphäre auf die Geschwindigkeit des Prozesses beschrieben.

1. Einleitung

Bei den Metall-und Legierungsschmelzprozessen sowie bei der Raffination treten Verflüchtungen der Komponente auf.Die Menge der verdampften Metalle ist nicht nur von der Art des Aggregates, der Temperatur und des Druckes im System abhängig aber auch von der Gasatmosphäre, der Zusammensetzung des Bades und besonders von den oberflächenaktiven Komponenten. In diesem Artikel wurde der Einfluss mancher dieser Faktoren auf die Verdampfung von Metallen aus flüssigen Legierungen vorgestellt.

2. Kinetik der Metallverdampfung aus Legierungen.

Entfernung eines metallischen Komponenten aus flüssiger Legierung am Wege der Verdampfung findet über 3 Etappe statt (Abb.1):

- Transport des Komponenten "i" aus dem Volumen der flüssigen Phase zu Phasenoberflächengrenze
- Verdampfung des Komponenten "i" aus der Phasenoberflächengrenze in die Gasphase(physikalische Umwandlung auf der Oberflächengrenze, in diesem Fall-Übergang aus der flüssigen in die Gasphase)
- Transport des gasförmigen Komponenten "i" von der Zwischenphaseoberfläche in die Gasphase



Fig.1 The scheme of metal evaporation from liquid alloys. The mass transfer coefficient k; the mass transfer in the liquid phase, in the gaseous phase and the rate constant.

Eine physikalische Umwandlung an der Zwischenphasenoberfläche Flüssigkeit-Gas kann man folgend vorstellen:

$$[Me]_l \to (Me)_g \tag{1}$$

wo: [Me]₁ - Komponente in der flüssigen Phase,

(Me)_g - Komponente in der Gasphase.

Den Massendurchdringungsfaktor im Prozess der Verdampfung beschreibt die Gleichung:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{k_e} + \frac{n}{\beta_g}$$
(2)

wo: β_c und β_g -Massentransportfaktoren entsprechend in der flüssigen und in der Gasphse,

ke - Konstante der Verflüchtungsgeschwindigkeit,

n-Konzentrationsumrechnungsfaktor.

Bei gesenktem Druck kann man den Prozess der Metallverdampfung aus flüssiger Legierung mit einer kinetischen Gleichung der ersten Reihe beschreiben [1,2]. Aus diesem Grunde die gemeinsame Geschwindigkeit dieses Prozesses kann folgend vorgestellt werden:

$$\frac{dC_i}{dt} = k \cdot \frac{F}{V} \cdot C_i \tag{3}$$

in integralen Form:

$$\int_{0}^{t} \frac{dC_i}{C_i} = -k \cdot \frac{F}{V} \int_{0}^{t} dt$$
(4)

nach der Integration:

$$2,303\log\frac{C_i^t}{C_i^0} = -k\frac{F}{V}(t-t_0)$$
(5)

wo: k - Massendurchdringungfaktor des Verdampfungsprozesses oder der gesamte Massentransportfaktor, m/s

C⁰_i und C^t_i – Komponentenkonzentration im Bad am Anfang und nach der Zeit "t", %Gew.

F - Oberfläche des Bades, m²

V - Volumen des flüssigen Metalls, m³

(t-t₀) - Zeitdauer des Prozesses, s

Die Formel (5) kann zu Ermitllung der experimentaler Grösse des Massendurchdringungsfaktors des verdampften Komponenten aus der flüssigen Legierung bei gesenktem Druck angewendet werden. In der Tabelle 1 wurden die experimentalen Massendurchdringungsfaktoren des Verdampfungsprozesses aus flüssigen Legierungen bei gesenktem Druck zusammengestellt.

Table 1 The experimental values of mass transfer coefficient of the impurities evaporation process from liquid alloys in the conditions of lowered pressure.

No.	Hauptmetall	Der verflüchtigte Komponent	Temperatur- bereich, K	Druck-bereich, Pa	Massendurch- drigngungs-faktor k, m s ⁻¹	Autor
1	Fe	Mn	1873	0,1-1,0	8,4.10-5	[3]
2	Fe	Cu	1873	0,1-1,0	4,8.10-5	
3	Fe	Sn	1873	0,1-1,0	2,3.10-5	
4	Fe	Cr	1873	0,1-1,0	2,1.10-5	
5	Cu	Bi	1423-1623	8,0-13,0	1,0-3,0.10-5	[4,5]
6	Cu	Pb	1423-1623	8,0-13,0	1,5-4,5.10-5	
7	Cu	Bi	1473-1573	0,1-1,0	0,8-3,0.10-4	[6]
8	Cu	Pb	1473-1573	0,1-1,0	1,0-3,0.10-4	رە]
9	Cu	Bi	1445-1578	3,0-27,0	0,2-1,7.10-4	[7 0]
10	Cu	As	1445-1578	3,0-27,0	0,2-4,0.10-4	[7,0]
11	Cu	Bi	1530-1740	7,0-125,0	1,2-1,8.10-4	[9]
12	Cu	Pb	1373-1523	8,0-1333,0	3,0-9,0.10-5	
13	Cu	Bi	1373-1523	8,0-1333,0		[10]
14	Cu	Sb	1373-1523	8,0-1333,0		

Den maximalen Massenstrom des Verflüchtungskomponente aus der Zwischenphasenoberfläche in die Gasphase beschreibt die Langmuir-Knudsen-Herzt-Gleichung[11].Diese Gleichung hat folgende Form:

$$G_i = \frac{\alpha \cdot p_i}{\sqrt{2\pi RTM_i}} \tag{6}$$

wo: G_i - der maximale Massenstrom des verdampften Komponenten "i", Mol m⁻² s⁻¹ α - Verdampfungskonstante

pi - Gleichgewichtspartialdruck des Komponenten über der flüssigen Lösung, Pa

M_i - Molmasse des verdampften Komponenten, g Mol⁻¹

Die Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante k kann aus folgender Abhängigkeit berechnet werden:

$$k_e = \frac{\alpha \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot M_p}{\rho_p \sqrt{2\pi \cdot R \cdot T \cdot M_i}} \tag{7}$$

wo: γ_i - Efektivfaktor des Komponenten "i" in der Lösung p_i^0 - Dampfdruck des Komponenten "i" über der reinen Schmelze, Pa M_p - Molmasse des Hauptkomponenten, g Mol⁻¹ ρ_p - Dichte des Hauptkomponenten, g m⁻³

3. Druckeinfluss auf die Verdampfungsgeschwindigkeit

Viele Untersuchungen haben ergeben, dass die Geschwindigkeit der Verunreinigungsverdampfung aus flüssigen Metall im Raffinationsverfahren im grossen Masse von dem Druck im System abhängig ist. Bei einem Druck, der kleiner als ein Grenzwert ist und der als kritischer Druck genant wird, erreicht die Verdampfungsgeschwindigkeit einen maximalen Wert und ändert sich nicht mehr bei weiterer Drucksenkung. Vom Prozess der bei einen Druck der niedriger als der kritischer Druck ist verläuft, sagt man" freie Verdampfung." Das bedeutet, dass Atome oder Partikel des dampfenden Metalls, die die Oberfläche des Bades verlasen, stossen sich nicht mit Gaspartikeln zusammen also haben die selbe Geschwindigkeit mit der sie die Oberfläche verlassen haben.

Ward, der den Manganverdampfungsprozess aus flüssigen Eisen (mit Induktionsheizung und Mischung) untersucht hat, hat 3 Etappe des Druckeinflusses auf den Prozess festgestellt [1]. Für Druck unterhalb 8 Pa, Wert des Mangandurchdringungsfaktor war konstant und der Prozess wurde durch den Massentransport in der flüssigen Phase kontroliert. Für den Druckbereich von 10 bis 90 Pa, war die Verdampfung durch den Massentransport in der flüssigen sowie in der Gasphase kontroliert; bei höherem Druck - nur in der flüssigen Phase.Die durch Ward erhaltene Änderung des Massendurchdringungsfaktors in Abhängigkeit vom Druck zeigt Abb.2.

Einen änhlichen Einfluss des Druckes auf die Verdampfungsgeschwindigkeit aus flüssigen Lösungen hat Blacha erhalten [10], der die Bleientfernung aus Kupferlegierungen untersucht hat.Für einen Druck über 200 Pa war der untersuchte Prozess durch den Massentransport in der Gasphase determiniert. Bei Druck von 10 bis 200 Pa hat man eine starke Abhängigkeit des Bleis Massendurchdringungsfaktors vom Druck festgestellt. Das hat bedeutet, dass im untersuchten Druckbereich eine Änderung der Kontrole des Prozesses aufgetreten ist. In diesem Fall, der Massentransportwiderstand in der Gasphase hat sich mit dem Widerstand in der flüssigen Phase summiert. Eine weitere Drucksenkung hat den Anteil des Masseneindringungswiderstand vermindert bei gleichzeitiger Erhöhung des Widerstandes in der flüssigen Phase.



Fig.2 The dependence of mass transfer coefficient from the pressure in the process of manganese evaporation from the inductive mixing iron in the temperature of 1953 K.

Man kann also allgemein sagen, dass die Drucksenkung im System, eine Änderung der Etappe die den Verdampfungsprozess limitiert verursacht. Der Widerstand der Masseneindringung in der Gasphase wird kleiner und eine Hauptrolle spielt der Widerstand in der flüssigen Phase. In manchen Fällen wichtig ist auch die Verdampfung, die auf der Zwischenphasenoberfläche stattfindet. Die Werte des Massendurchdringungsfaktors in Abhängigkeit von dem Druck, die dieser Autor erreicht hat, wurden auf Abb.3 vorgrestellt.



Fig.3 The changes of lead mass transfer coefficient in the vacuum refining of Cu-Pb alloys in the dependence of temperature and pressure

4. Einfluss der oberflächenaktiven Komponente des Metallbades

Auf die Verdampfungsgeschwindigkeit haben auch Einfluss Effekte, die auf der Zwischenphasenoberfläche vorkommen; also Adsorption, Chemisorption und Desorption. Eine

Hauptrolle spielen hier die Komponente des Metallbades, die zu den oberflächenaktiven Substanzen gehören wie Sauerstoff, Schwefel Selen oder Tellur. Diese Elemente können sich auf der Zwischenphasenoberfläche Metall-Gas konzentrieren und die Änderung der Oberflächenspannung verursachen. In Folge führt das zu einer Hemmung des Transportes des flüssigen Metalls aus dem Volumen des Bades zu der Oberfläche.Das hat Hayakawa [12] forgestellt, der den Sauerstoffeifluss im Metall auf die Kupfer und Eisen-Verflüchtung unterhalb 13 Pa untersucht hat. Das zeigen die Abb.4 und 5.



Fig.4 The change of the liquid copper surface tension in the dependence of oxygen contents



Fig.5 The influence of dissolving oxygen in the liquid copper on its evaporation rate

Es ist auch möglich, dass ein Oberflächenaktiverelement die Verdampfungsgeschwidigkeit beschleunigt. Als Beispiel kann hier die Antimonentfernung aus

flüssigen Kupfer im Vakuumraffinationverfahren dienen. Aus sauerstoffreien Kupfer ist die Antimonentfernung in diesem Prozess unmöglich, da der Antimonpartialdruck niedriger als der Kupferpartialdruck ist. Bei einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Kupfer über 0,3% hat man nach dem Raffinationsverfahren eine Senkung des Antimongehalt im Bad sogar um 40 % erzeugt. Die Antimonentfernung folgte am Wege der Bildung des flüchtigen SbO, dessen Gleichgewichtsdruck bedeutend den Antimon sowie Kupfer Druck überschreitet [10]. Den Sauerstoffeinfluss im flüssigen Kupfer auf den Antimonenfernungsgrad im Prozess der Vakuumraffination ist auf Abb.6 vorgstellt.



Fig.6 The influence of oxygen contents in the liquid copper on the antimony elimination degree in the process of vacuum refining.

5. Einfluss der Gasatmosphäre

Wie es schon vorher gesagt wurde,die Komponentenverdampfung aus einem Bad im Prozess der Vakuumraffination bei Druck oberhalb einiger hundert Paskals ist durch den Massentransport in der Gasphase determiniert.In diesem Fall, die Zusammensetzung der Gaspatmosphäre hat einen bedeutenden Einfluss auf die Verdampfungsgeschwindigkeit. Es wurde festgestellt dass der Verdampfungsprozess in inerten sowie in Reduktionsatmosphären im grossem Masse von der Grösse des Diffusionsfaktors des Metalldampfes im entsprechendem Gas abhängig ist. Falls für einen Gas A der Faktor grösser als für den Gas B ist, dann ist die Verdampfungsgeschwindigkeit in diesem Gas grösser als die Verdampfungsgeschwindigkeit im Gas B. Auf Abb.7 und 8 wurde der Einfluss der Art der Atmosphäre auf die Änderung des Zink und Blei-Gehaltes im metallischen Bad, im Prozess der Verflüchtung aus Cu-Zn und Cu-Pb Legierungen vorgestellt.Als Atmosphären wurden Helium. Kohlenmonooxid und Argon eingesetzt.Es wurde festgestellt, dass die Verdampfung beider der Metalle aus Kupfer, die grösste Geschwindigkeit in Helium und eine kleine in Argon erreicht hat [13]. Änhlich reihen sich die Werte der Diffusionsfaktoren für Zink-und Blei Dampf in den analysierten Atmosphären:

$$D_{Zn-He} > D_{Zn-CO} > D_{Zn-Ar}$$
(8)

$$D_{Pb-He} > D_{Pb-CO} > D_{Pb-Ar}$$
(9)





Fig.7 The influence of the kind of atmosphere on the change of zinc contents in the metal bath in the process of its evaporation from the Cu-Zn alloy



Fig.8 The influence of kind of atmosphere on the change of lead contents in the metal bath in the process of its evaporation from the Cu-Pb alloy

Bei der Verdampfung in einer Oxidatmosphäre, an der Metalloberfläche kann sich eine Oxidschicht bilden die den Prozess bremst und gleichzeitig die Etappe, die den Prozess determiniert ändert.Das Ereigniss hat Turkdogan untersucht [15] bei der Eisen und Kupfer Verdampfung im einen Gasstrom, der eine Mischung eines inerten Gases (Argon und Helium) und Sauerstoff war. Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit gewachsen aber später kleiner geworden bis zu einem Stillstand (Abb.9). Das hat die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche des flüssigen Metall verursacht.

6. Schlussfolgerung

Auf der Basis der durchgeführten Analyse des Einflusses des Druckes, der Gasatmosphäre sowie der Zusammensetzung des Metallsbades auf die Verdampfungskinetik der metallischen Verunreinigungen kann man feststellen:

- in metallurgischen Prozessen, Drucksenkung im System intensiviert die Metallverdampfung.Gleizeitig ändert sich die Etappe, die den Verdampfungsprozess limitiert. Eindringungswiderstand in der Gasphase wird kleiner; eine enscheidene Rolle spielt der Widerstand der flüssigen Phase und manchmal sogar selbst die Verdampfung.
- Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im metallischen Bad kann den Verdampfungsprozess durch die Senkung der Oberflächenspannung sowie durch die Bildung einer blokierender Oxischicht auf der Oberfläche des Bades vermindern. Gleichzeitig kann się den Prozess der Verdampfung intensivieren im Fall der Bildung von flüchtigen Metalloxiden, die höheren Gleichgewichtsdruck im Vergleich zu dem Druck von reinen Metall erweisen.
- Bei einem Verdampfungsprozess der in einer inerten oder Reduktionsatmosphäre verläuft, über seine Geschwindigkeit entscheidet der Wert des Metalldampfdiffusionsfaktors im analysierten Gas.



Fig.9 The change of copper and iron evaporation rate in the argon-oxygen atmosphere in the atmospheric pressure in the dependence of the partial oxygen pressure

Literatur

- [1] Ward R.: Journal of the Iron and Steel Inst. 1963, vol. 201, s. 920-923
- [2] Richardson F.D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. Academic Press, London 1974, s. 483-493
- [3] Ohno R.: Metall. Trans. B, 1976, vol. 7B, s. 647-653
- [4] Ozberk E., Guthrie R.: Inst. Min. Metall. Trans. C, 1985, vol. 94, s. 146-157
- [5] Ozberk E., Guthrie R.: Metall. Trans. B, 1986, vol. 17B, s. 87-103
- [6] Ohno R. Trans. JIM, 1977, vol. 18, s. 232-238
- [7] Harris R.: Metall. Trans. B, 1984, vol. 15B, s. 251-257
- [8] Harris R., Davenport W.G.: Metall. Trans. B, 1982, vol. 13B, s 581-588
- [9] Danovitch M.: Eng. Thesis, McGill University, Montreal 1982
- [10] Blacha L.: Pol. Śl. Zeszyty naukowe. Hutnictwo z. 60, Gliwice 2001
- [11] Bakish B., Winkler O.: Vacuum Metallurgy. Elsevier Amsterdam 1972.

- [12] Hayakwa S., Choch T., Inouye M.: Trans. ISIJ, 1982, vol. 22, s. 637-644
- [13] Blacha L., Nizioł J., Sosnowski R.: Rudy i Metale, 1992, nr 8, s. 214-217
- [14] Blacha L.: Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1990 (niepublikowana)
- [15] Turkdogan E.T.: Trans. of AIME, 1964, vol. 230, s. 740-749