

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA

Eiropas Reģionālās
attīstības fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

EIROPAS REĢIONĀLĀS ATTĪSTĪBAS FONDS

Elektrosārņu process labākai titāna nogulsņējumu morfoloģijai

**Projekts Nr. 1.1.1.1./16/A/85
(Progresā ziņojums - 4)**

2017

08.11 –31.12.

Projektā piedalās:

1. Platacis Ernests *
2. Kravalis Kalvis
3. Zablockis Dmitrijs
4. Linards Goldšteins
5. Mihails Majorovs
6. Blumbergs Ervīns
7. Kaģalnickovs Vadims
8. Serga Vera
9. Krūmiņa Aija
10. Ivanovs Sergejs
11. Sudnikovičs Sergejs
12. Šints Viesturs
13. Puķina Lāsma
14. Kaldre Imants

*Projekta zinātniskais vadītājs: tel. 67944700; mob. 26513424.

e – pasts: erik@sal.lv, ernests.platacis@lu.lv

Projekta administratīvā vadītāja: **M. Broka**; tel. mob. 29166326

e – pasts: maija.broka@lu.lv

Projekta uzdevums:

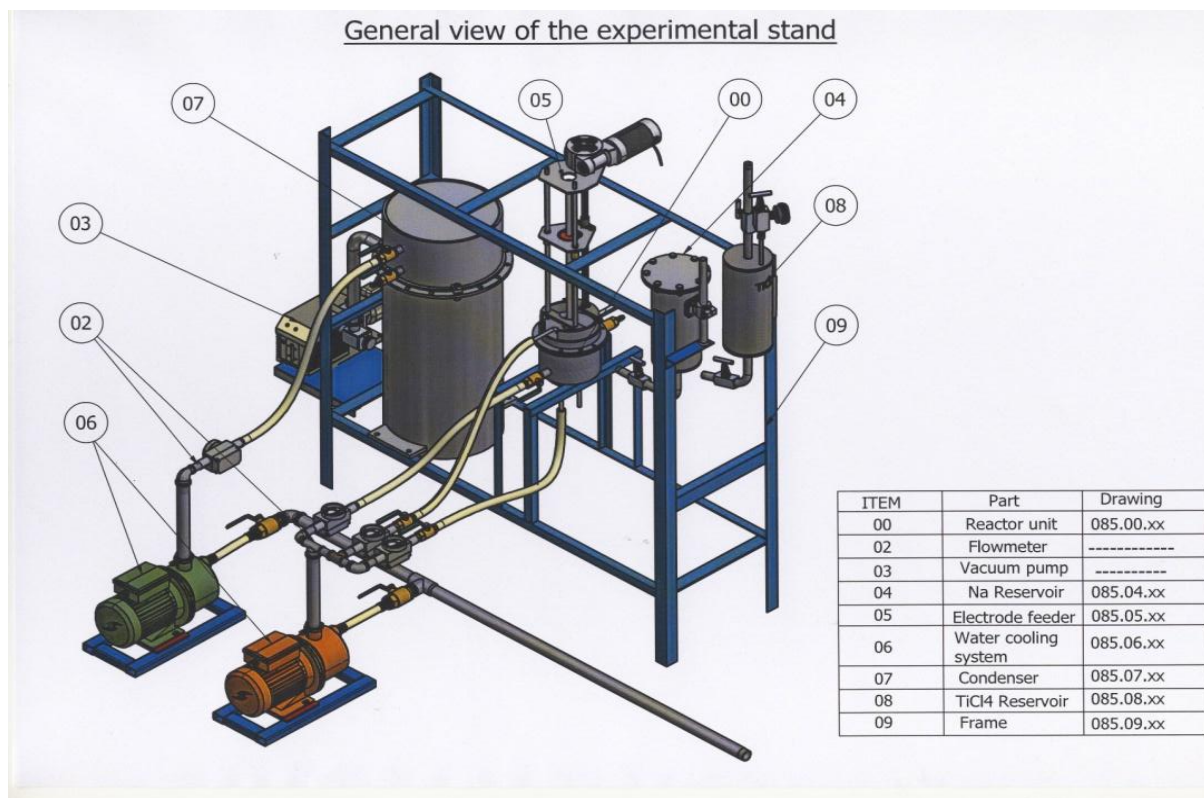
- Veikt rūpnieciskos pētījumus ar mērķi izstrādāt jaunu tehnoloģiju, kas balstīta uz Krola un elektrosārņu procesiem un tehnoloģijas prototipu Ti/TiAl sakausējumu iegūšanai.

Projekta rezultāti:

- Jābūt izveidotam jaunas Ti/TiAl sakausējumu iegūšanas tehnoloģijas prototipam;
- Jābūt apstiprinātai un aizstāvētai projekta izpildes gaitā izstrādātajai tehnoloģijai patenta formā, publicētiem 4 oriģināliem zinātniskiem rakstiem un 8 ziņojumiem starptautiskās konferencēs.

Aktivitāte Nr. 1. Tehnoloģijas prototipa izstrāde, integrējot galvenās tehnoloģiskās komponentes

1. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas tehnoloģijas prototipa tehniskais projekts



Zīm. 1.1. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas tehnoloģijas prototipa principiālā shēma.

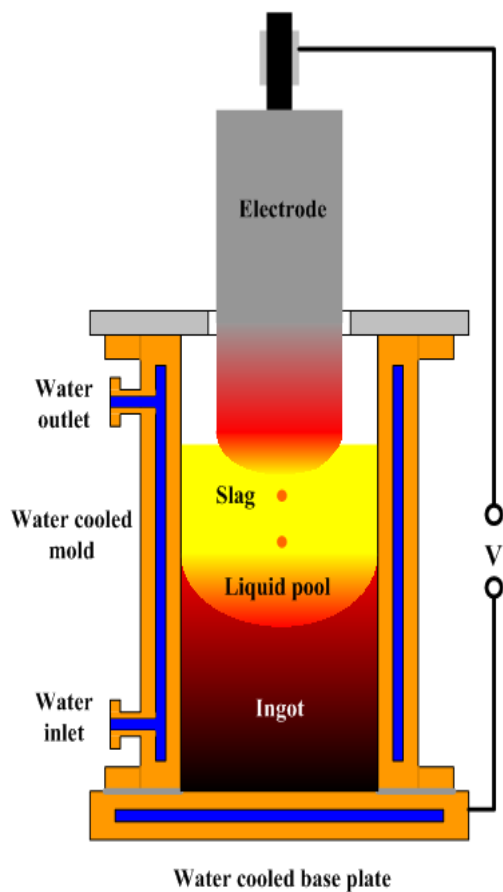
Saskaņā ar projekta darba plānu 4. etapa laikā praktiski pabeigts Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas tehnoloģijas prototipa tehniskais projekts (gatavība □ 90%). Eksperimentālās iekārtas prototipa galvenais mezgls ir reaktors, poz 00. Reaktoram pievienoti trīs rezervuāri: Mg (Na), TiCl₄ un MgCl₂, kuru konstrukcija ir diezgan sarežģīta, jo darba temperatūra eksperimenta laikā pārsniedz 1600⁰C. Attiecīgas inženiersistēmas nodrošina prototipa darba režīmus – vakuumu, temperatūru, parametru monitoringu u.t.t.

2. Aktivitāte Nr3. - modelēšana un raksturošana

2.1. Veiktie skaitliskie aprēķini

Reaktors – tas ir ūdens dzesējamais kristalizators ar atverēm elektroda un aizmetņa padevei tajā, TiCl₄ iesmidzināšanai un šķidrā *flux* (CaF₂), šķidrā magnija vai nātrija un alumīnija ievadīšanai tajā.

Elektrods – ūdens dzesējams, nomaināms, atkarībā no eksperimenta mērķiem izlietojams titāna elektrods (var tikt nomainīts uz neizlietojamu volframa)

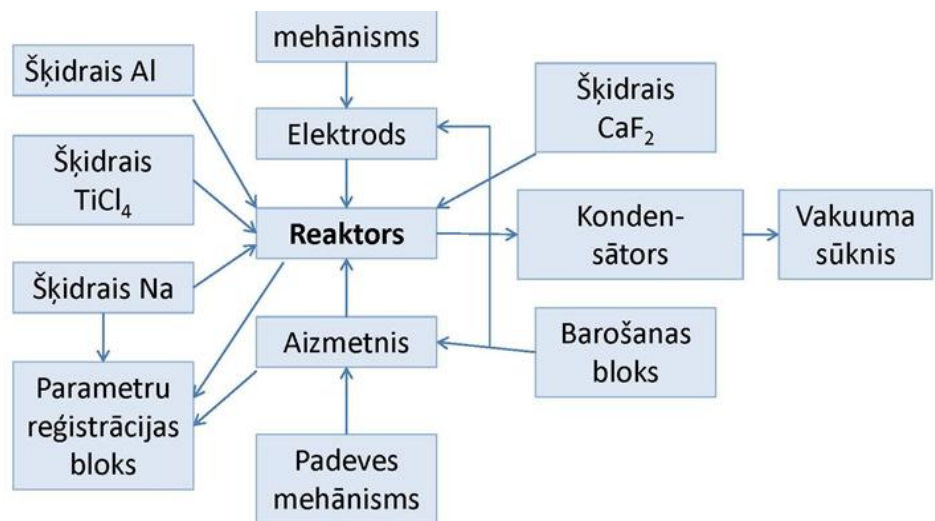


Zīm.2.1.Titāna reaktora modelis.

Veikti aprēķini ar skaitliskās modelēšanas programmu Comsol 5.0. Veikti aksiāli simetriski aprēķini fizikālo procesu aprakstam reaktorā, aprēķinot strāvas un elektriskā potenciāla sadalījumu. Aksiāli simetrisks tuvinājums šajos gadījumos labi apraksta reālo iekārtu. Aprēķināts temperatūras sadalījums reaktorā gadījumā ar homogēnu vidi, kā arī ņemot vērā sāļu un pārkausētā metāla atšķirīgās īpašības. Parādīts, ka pat maza ūdens dzesējama reaktora gadījumā var sasniegt temperatūru ap 1600

Turpmākie plāni

- Šķidrums kustība (naturālā konvekcija, elektromagnētiskie spēki)
- Reakcijas (papildus siltuma avoti, īpašību maiņa)
- Precizētas materiālu īpašības un modeļa nosacījumi



Zīm. 2.2.Ti/TiA/ eksperimentālās iekārtas blokshēma

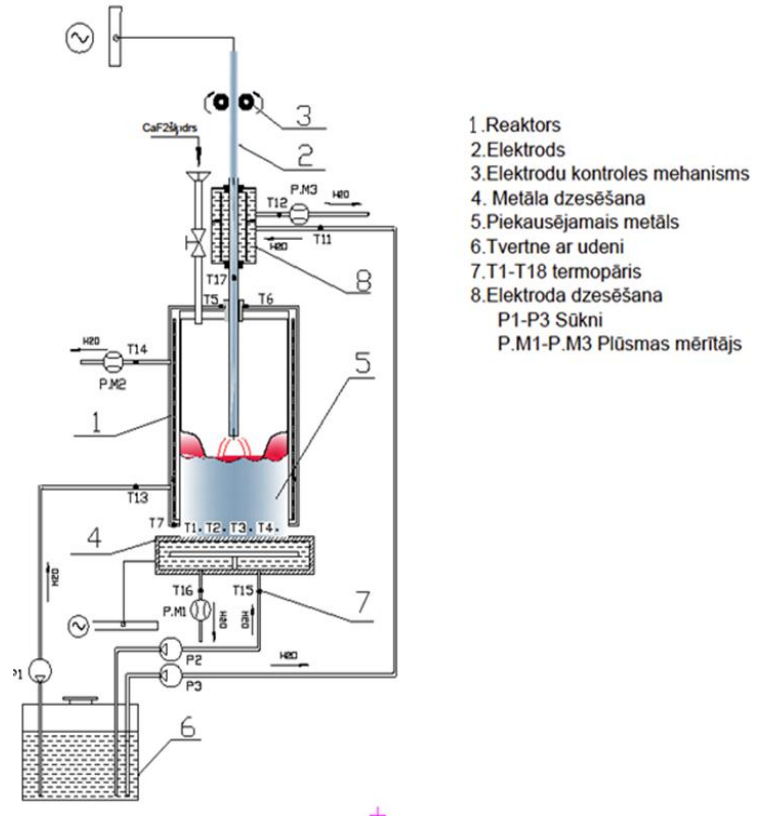
- Strāva, siltums, temperatūra
- Metāls un sāļi ar Ti elektrodu

- **Reaktora izmēri**

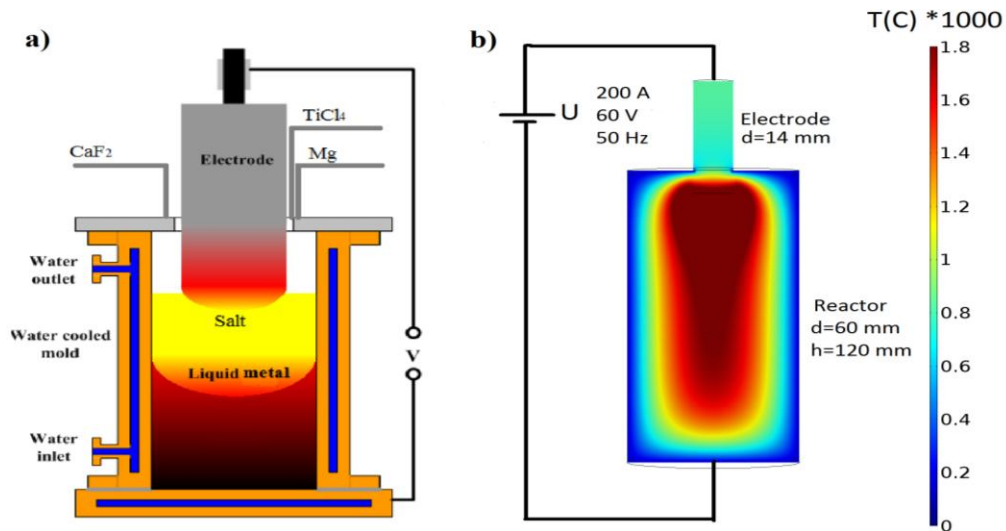
- $D=120\text{ mm}$
- $H=100\text{ mm}$
- $D_{\text{elektrod}}=1.4\text{ cm}$

- **Materiālu īpašības**

- $\sigma_{\text{Ti}}=5 \cdot 10^5\text{ sim/m}$
- $\sigma_{\text{Salt}}=500\text{ sim/m}$
- $\lambda_{\text{salt}}=4\text{ W/mK}$
- $\lambda_{\text{Ti}}=20\text{ W/mK}$

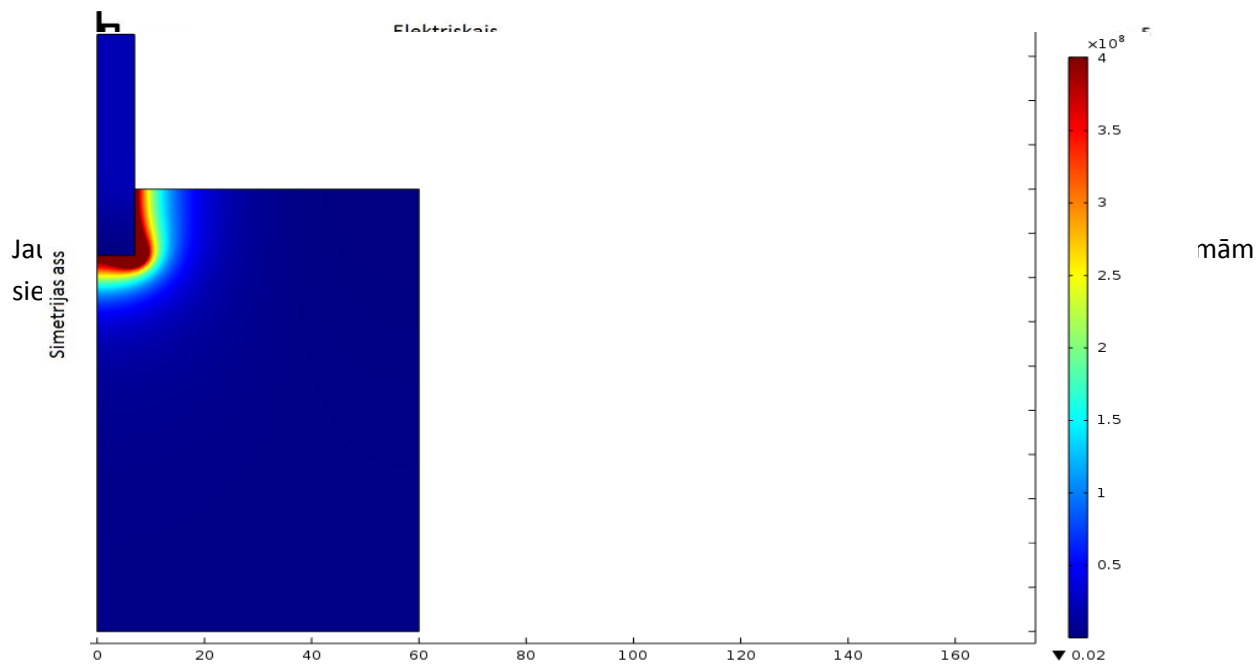


Zīm. 2.3. Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas principiālā shēma



Zīm.2.4. a) Shematiskais sārņu pārkausēšanas procesa attēls ; b) Skaitliski aprēķinātais temperatūras sadalījums reaktora kamerā pie dotajiem parametriem. Strāvas un sprieguma parametri balstīti uz reālajos eksperimentos izmērīto. Reaktora ārējās sienas temperatūra $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

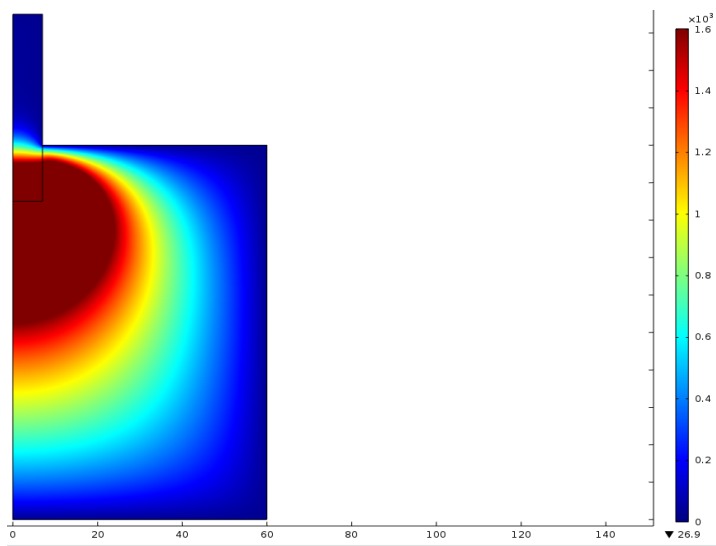
Skaitliski aprēķinātais elektriskā potenciāla sadalījums un strāvas blīvums reaktora kamerā. Elektroda vadītspēja ir būtiski labāka nekā sāļiem tādēļ lielākais sprieguma kritums ir tuvu pie elektroda.



Zīm. 2.5. jaudas blīvuma sadalījums reaktorā.

Veikti skaitliskie aprēķini temperatūras sadalījumam reaktorā. Uz reaktora sienām ir cieta materiāla slānis, kas ir ar zemu temperatūru, bet tuvu pie elektroda temperatūra sasniedz maksimumu,

- **Sienu temperatūra 300 K**
- **Tikai siltuma vadīšana**
- **Siltuma avots ir Džoula silšana**
- **Siltuma sadalījumu būtiski ietekmē materiālu īpašības**



Zīm.2.6. Temperatūras sadalījums reaktorā

Sāļu slānis uz metāla virsmas (Divu fāzu modelis). Izveidots skaitliskais modelis ņemot vērā, ka sāļiem un metālam ir atšķirīgas termiskās un elektriskās īpašības. Tas noved pie tā, ka potenciāla kritums un izdalītā jauda būtiski atšķiras. Šajā modelī izmantotas būtiski atšķirīgas īpašības, lai parādītu šī efekta nozīmi un temperatūras sadalījuma atšķirību

Strāva, siltums, temperatūra

D=120 mm

H= 100 mm

$D_{\text{elektroda}}=1.4$ cm

Materiālu īpašības

$\sigma_{\text{Ti}}=5 \cdot 10^5$ sim/m

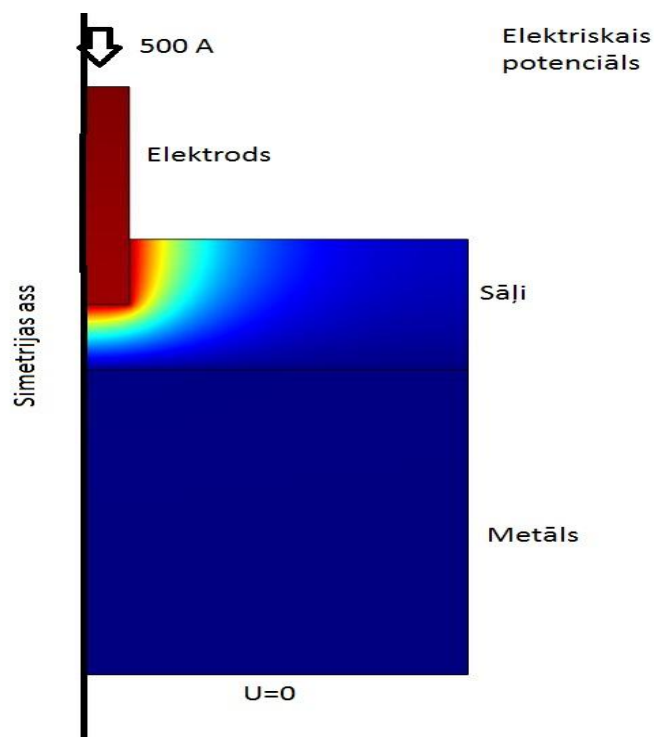
$\sigma_{\text{Salt}}=500$ sim/m

$\sigma_{\text{metal}}=1 \cdot 10^5$ sim/m

$\lambda_{\text{salt}}=4$ W/mK

$\lambda_{\text{elektrode}}=20$ W/mK

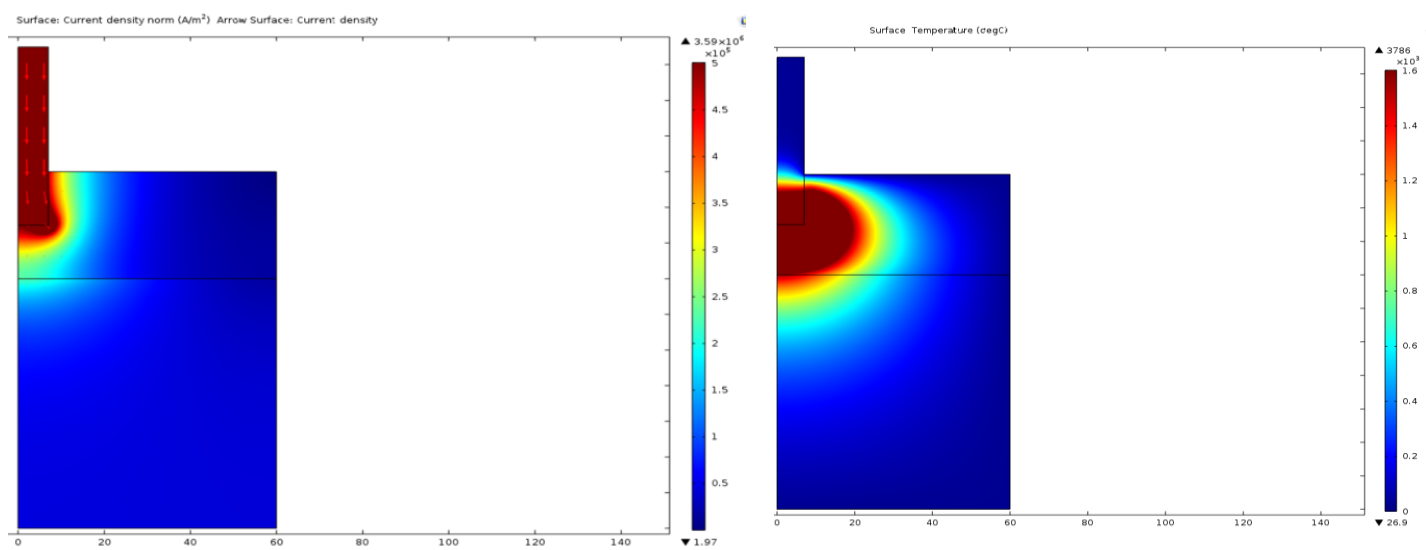
$\lambda_{\text{metal}}=10$ W/mK



Zīm.2.7. Divfāzu modelis

Veikti skaitliskie aprēķini strāvas sadalījumam šādā divu fāzu tilpumā, kā arī temperatūras sadalījuma aprēķini. Temperatūras sadalījums šajā gadījumā atšķirībā no homogēnas vides ir vairāk lokalizēts sāļos, jo tiem ir sliktāka elektrovadītspēja

Elektriskās strāvas sadalījums Temperatūras sadalījums



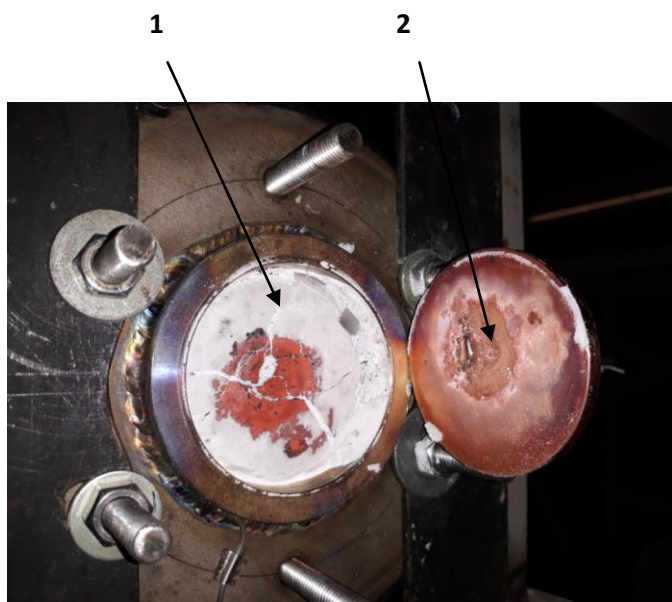
Zīm. 2.8. Strāvas un temperatūras sadalījums reaktorā divfāzu tilpumā

Secinājumi

- Modelis labi strādā siltuma un elektromagnētisma aprēķiniem.
- Viegli var iekļaut īpašību atkarību no temperatūras (siltumvadītspēja, elektrovadītspēja, siltumietilpība).
- Lai precīzi aprakstītu fiziku jāzina materiālu īpašības un sienu robežnosacījumi .
- Ģeometriju un īpašības var viegli izmainīt.
- Modeli var papildināt (plūsma, reakciju siltums, 3D aprēķins).
- Jāzina materiālu īpašības un robežnosacījumi.
- Modeli var papildināt: Konvekcija, reakcijas, īpašības, kas atkarīgas no temperatūras.

2.2. Pirmie eksperimenti un to mērķis

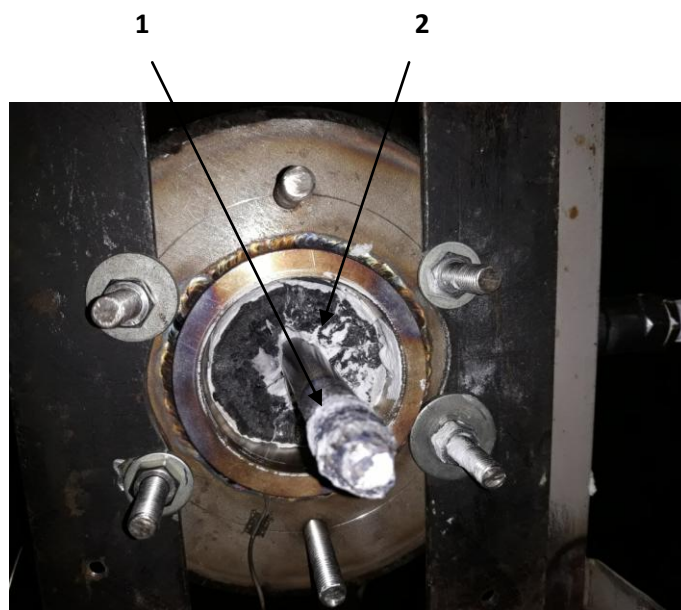
Kā jau minēts Progresa ziņojumos 2 un 3, viens no galvenajiem uzdevumiem ir izpētīt un atrast optimālus režīmus titāna pilienu (kuri atdalījušies no elektroda), caurplūdei cauri izkausētam un uzkarstētam līdz 1400°C kušņu (flux) slānim un to nosēšanos uz titāna (vara) aizmetņa virsmas, kas atrodas zem izkausētās kušņu - *flux* kārtas. , zīm.2.2.1. Reaktorā tika uzpildīts noteikts NaF kušņu tilpums, noslēgts reaktora vāks un ievadīts titāna elektrods. Lai radītu elektrisko loku, reaktora korpusa un elektrods tika pieslēgti 10kW maiņstrāvas barošanas avotam. Praktiski iekārta bija sagatavota eksperimenta veikšanai. Reaktora temperatūras mērīšanai uz tā korpusa uzmontēti 6 K tipa termopāri. Pēc ūdens padeves dzesēšanas sistēmā tika ieslēgts transformators. Sākās galvenā eksperimenta fāze. Diemžēl tā nebija pārāk sekmīga, jo netika kontrolēta ūdens caurplūde cauri reaktora atsevišķiem mezgliem. Ieslēdzot elektrisko loku starp elektrodu un vara aizmetni kušņi gan izkusa ($t^{\circ}\text{C} = 1100$) un izkusa arī neliels tilpums Ti elektroda, kurš paspēja izsūkties cauri kušņu slānim. Bet tā kā ūdens plūsma netika kontrolēta un bija pārāk intensīva, kušņi sacietēja. Loks noslēdzās uz reaktora korpusu un eksperiments bija jāpārtrauc. Neskatoties uz to tika veikta caurplūdušā titāna „piliena” rentgenoskopiskā analīze. Analīzes rezultāti parādīja, ka piliena ķīmiskais sastāvs ir sekojošs - Ti - 80% un TiO_2 - 20%. Zīm. 2. 13. Nosacīti lielais titāna oksīda procents izskaidrojams ar to, ka reaktors netika vakuummēts. Paraleli Ti piliena analīzei tika veikta arī elektroda un kušņu ķīmiskā sastāva rentgenoskopiskā analīze, zīm. 2.13. un zīm. 2.11.



Zīm. 2. 9. Vara ieliktnis

1-Kušņi NaF (sapresēts pulveris)

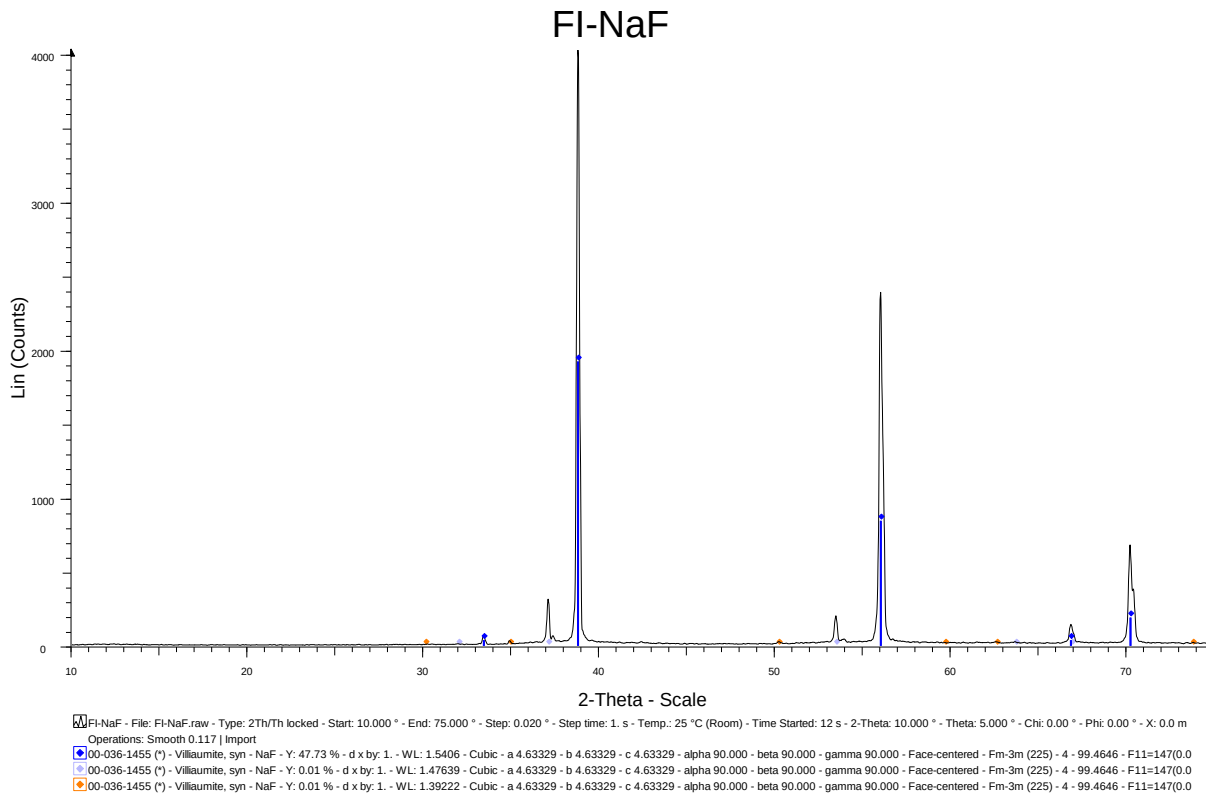
2 - Vara aizmetnis.



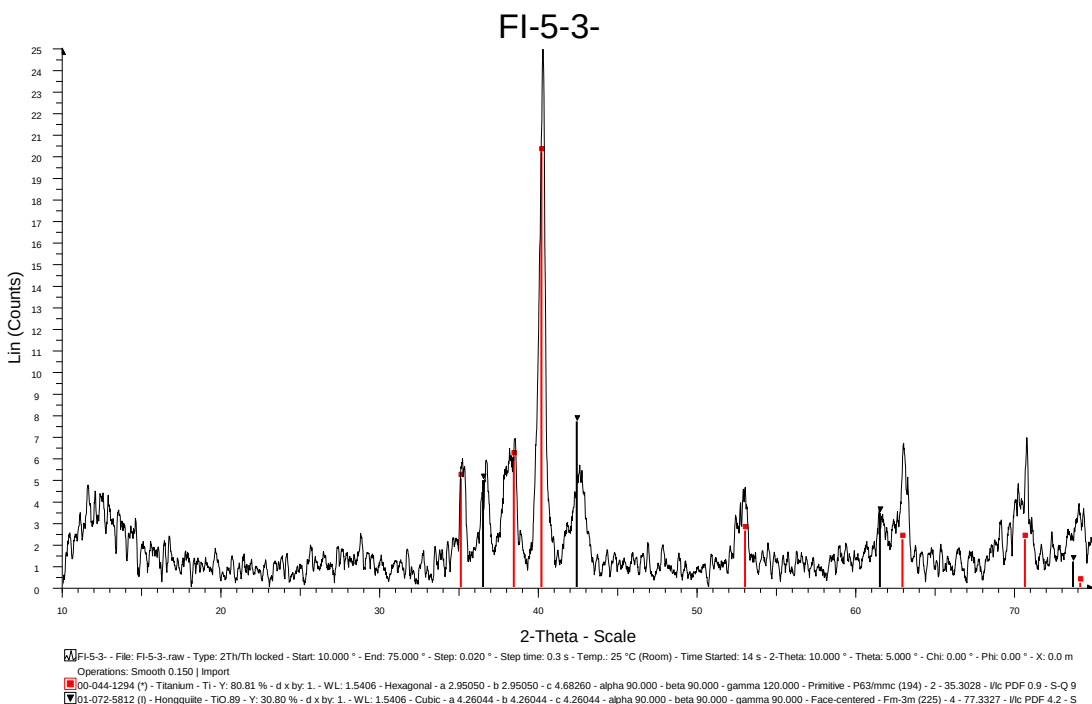
Zīm. 2. 10. Titāna elektrods

1 – Titāna elektrods;

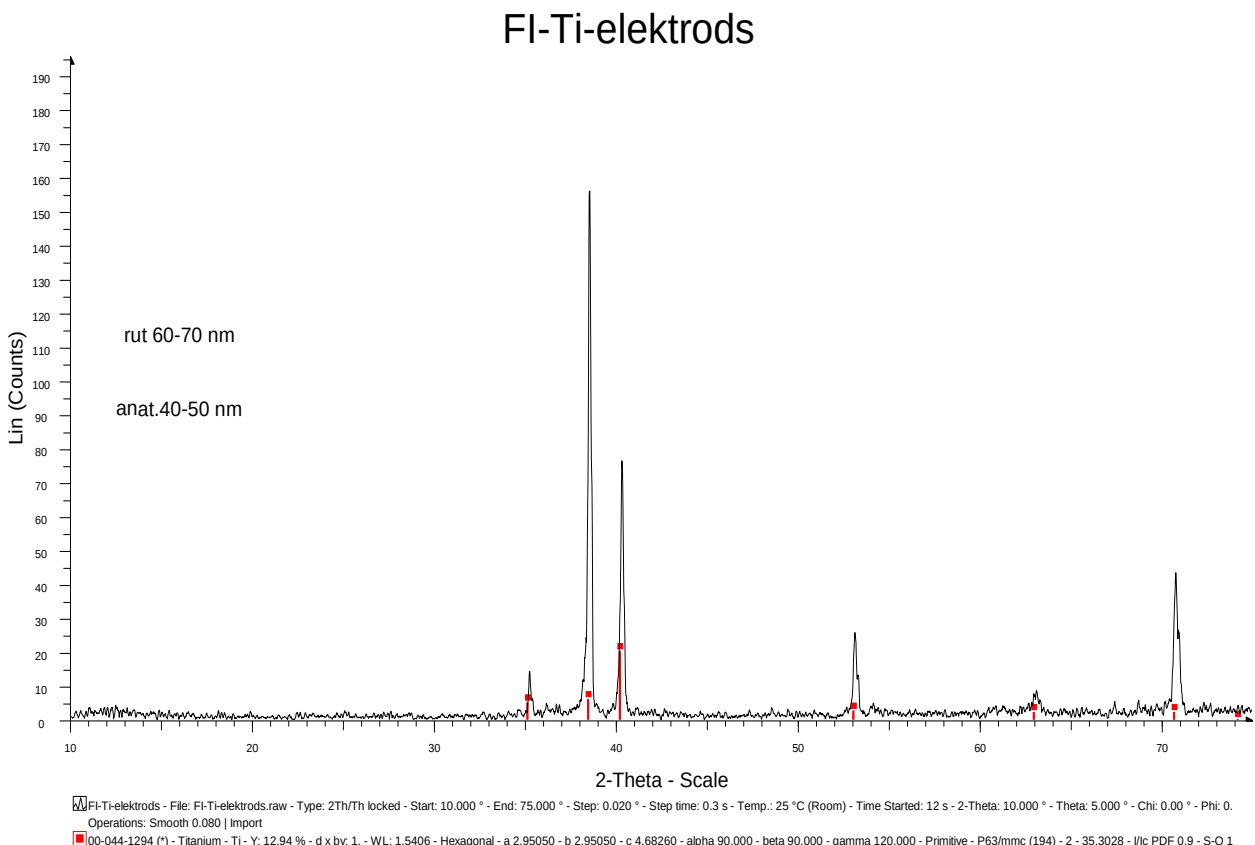
2 – Kušņi NaF (sacietējuši pēc izkausēšanas)



Zīm. 2. 11. Kušņu NaF spektrogramma.



Zīm. 2. 12 Titāna caurplūdošā cauri kušņu slānim spektrogramma



Zīm.2 .13. Titāna elektroda spektrogramma

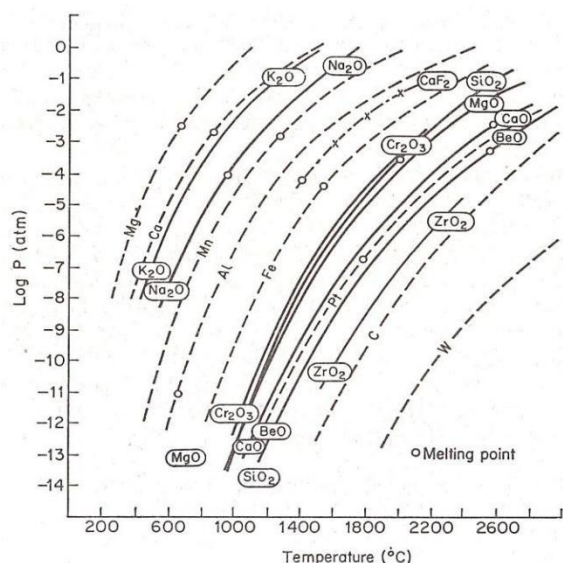
Aktivitāte Nr.3. Mērījumi, modelēšana un raksturošana

Binārie sārņi elektrosārņu pārkausēšanas (ESP) procesā un to galvenās fizikālās īpašības|.

Elektrosārņu pārkausēšanas (ESP) procesā svarīgākās sārņu sistēmas satur fluora savienojumus, kā arī fluora savienojumu maisījumus ar oksīdiem. Pateicoties to augstajai temperatūras stabilitātei, galvenie fluoru saturošo sārņu komponenti ir kalcija, magnija un bārija fluorīdi, pie kam ESP procesos priekšroka tiek dota kalcija fluorīdam CaF_2 , jo tam piemīt vislielākā elektriskā pretestība un termiskā stabilitāte [1].

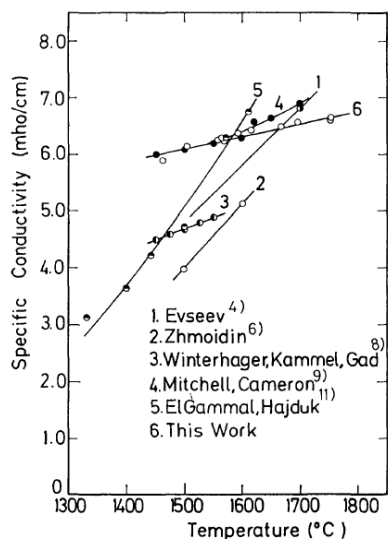
Titāna un tā sakausējumu ESP procesos sārņi praktiski pilnībā sastāv no CaF_2 . Divas visbiežāk lietotās piedevas ir kalķi (CaO) un alumīnija oksīds (Al_2O_3) [2]. Fluorīdu - oksīdu sārņu sistēmas var saturēt arī citu oksīdu piedevas, piemēram, MgO , BaO , ZrO_2 , TiO_2 . Mērķtiecīgi izvēloties piedevu un tās daudzumu, var mainīt sārņu kušanas temperatūru, stabilitāti, elektrovadītspēju un viskozitāti, kas savukārt var mainīt ESP kušanas ātrumu un temperatūru, metāla pilienu izmēru, kā arī nodrošināt gala produkta ķīmisko tīrību.

Lielākajai daļai ESP procesā izmantojamo oksīdu (izņemot sārmu metālu oksīdus) tvaika spiediens ir mazāks nekā CaF_2 (Zīm.3.1.), tāpēc iztvaikošana no oksīdu sārņiem būs mazāk nozīmīga, nekā no kalcija fluorīda.



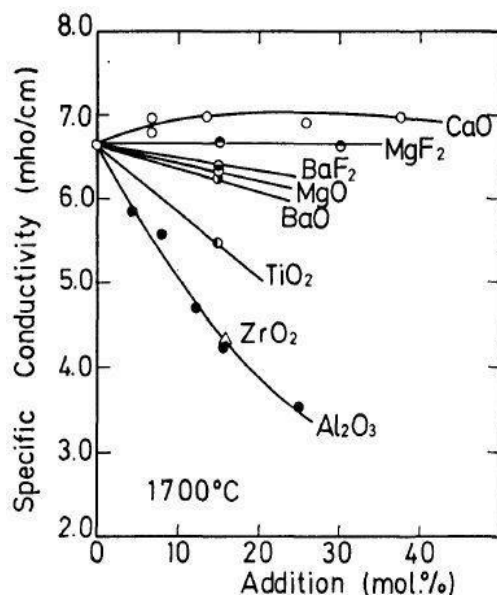
Zīm. 3.1. Dažādu oksīdu tvaika spiediens salīdzinājumā ar CaF_2 [1].

ESP process ietver metāla izkausēšanu un tā attīrīšanu ceļā caur vannu ar izkausētiem sārņiem, kas pagatavoti uz fluorīdu bāzes. Nosakot nepieciešamo sārņu vannas dziļumu un strāvas stiprumu, liela nozīme ir sārņu elektrovadītspējai. Kalcija fluorīda kausējuma elektrovadītspējas mērījumi augstās temperatūrās doti darbā [3] un salīdzināti ar citu autoru iegūtajiem rezultātiem (Zīm.3.2).



Zīm.3.2. Kalcija fluorīda īpatnējā elektrovadītspēja.

Pievienojot kalcija fluorīdam tādus oksīdus kā Al_2O_3 , ZrO_2 un TiO_2 , novērota būtiska CaF_2 kausējuma elektrovadītspējas pazemināšanās, turpretī pat neliela CaO daudzuma klātbūtne izraisa elektrovadītspējas paaugstināšanos (Zīm.3.3).

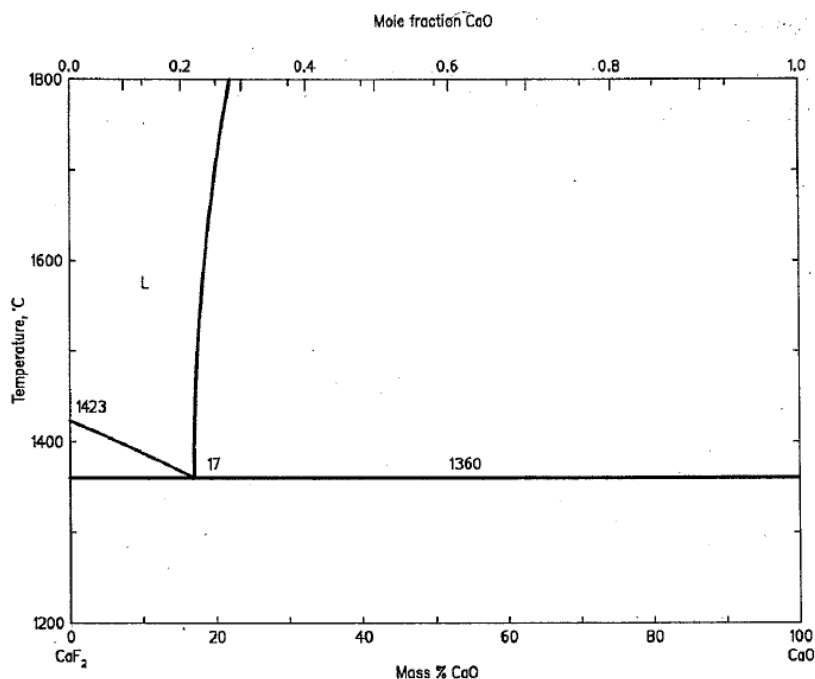


Zīm. 3.3. CaF_2 īpatnējās elektrovadītspējas izmaiņas pie 1700°C, palielinot piedevu daudzumu, [3].

Fluorīda – oksīda sārņu sistēma CaF_2 - CaO .

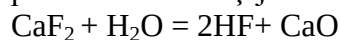
Maisījums $\text{CaF}_2 + \text{CaO}$ ir divkomponentu sistēma ar eitektisku sastāvu, kas satur aptuveni 17

mas.% CaO , un kuras eitektiskā temperatūra ir 1360°C (Zīm.3.4.). Kaļķus saturoši sārņi teicami darbojas kā desulfuratori un tos var izmantot visos gadījumos, kad nepieciešama efektīva attīrīšana no sēra. Diemžēl, tādi elementi kā alumīnijs un titāns arī var daļēji oksidēties šo sārņu iedarbībā.



Zīm.3.4. CaF_2 - CaO fāžu diagramma [4].

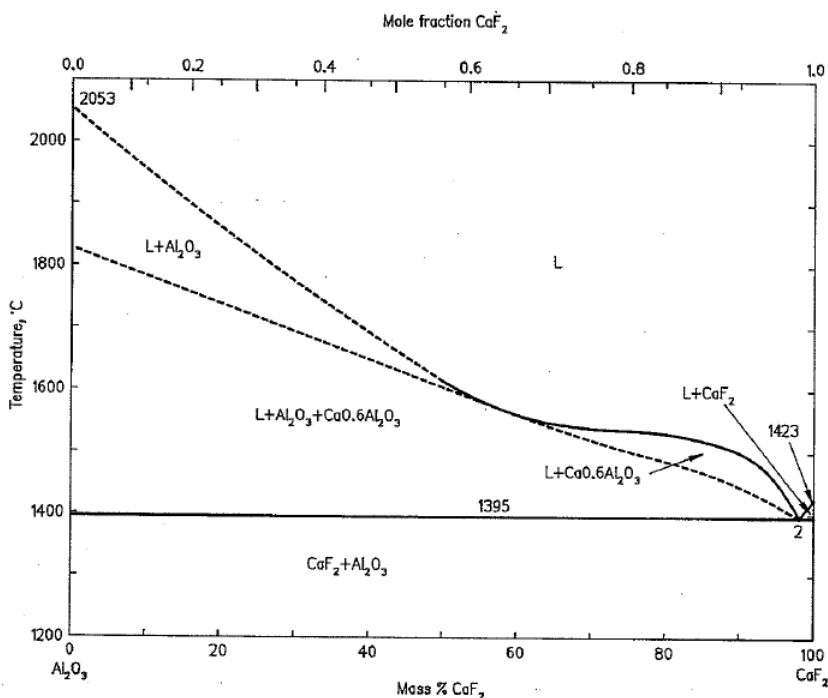
Kaļķus saturošu sārņu būtiskākais trūkums ir to tieksme uz hidratāciju. Šā iemesla dēļ nepieciešams nosacījums lietņu iegūšanai bez porām un bez ūdeņraža izraisītā trausluma ir sārņu iepriekšēja pārkausēšana pie 1650 - 1750⁰C vismaz 10 minūšu ilgā laikā [1]. Pārkausēšanas procesā notiek daļēja CaF₂ pirohidrolīze atbilstoši reakcijai:



Jāatzīmē, ka izkausēti sārņi (CaF₂ bez CaO pievienošanas) parasti satur 2 - 5% kalcija oksīda, kas veidojas ūdens klātbūtnē saskaņā ar minēto reakcijas vienādojumu.

Fluorīda – oksīda sārņu sistēma CaF₂ -Al₂O₃.

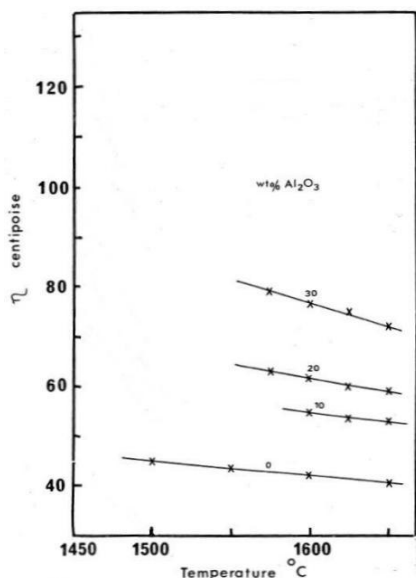
Pēc dažādiem avotiem, kuri minēti [5], šīs divkomponentu sistēmas eitektiskais sastāvs satur no 2,5 līdz 27 sv.% Al₂O₃, bet eitektiskā temperatūra šajos gadījumos ir attiecīgi 1395⁰C un 1270⁰C. Attēlā 5 dota sistēmas CaF₂ - Al₂O₃ fāžu diagramma [4], saskaņā ar kuru eitektiskais sastāvs satur aptuveni 2 sv.% Al₂O₃ un eitektiskā maisījuma temperatūra ir 1395⁰C.



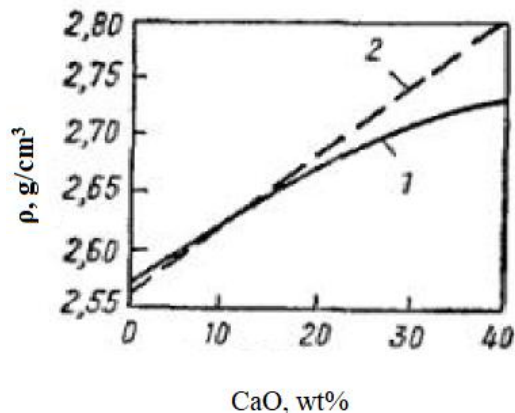
Zīm. 3.5. CaF₂-Al₂O₃ fāžu diagramma [5].

Daļēja kalcija fluorīda aizvietošana ar Al₂O₃ ievērojami paaugstina sārņu elektrisko pretestību (Zīm.3.5.). Sārņu sistēmas CaF₂ -Al₂O₃ priekšrocība – tā nav jutīga pret hidratāciju.

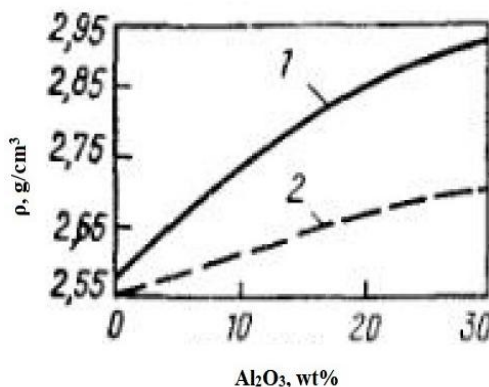
No sārņu fizikālajām īpašībām vislielākā ietekme uz piemaisījumu oksidēšanās ātrumu un pāreju sārņos ir viskozitātei. Zema sārņu viskozitāte veicina spēcīgu sajaukšanos, ko galvenokārt rada elektromagnētiskie spēki. Sārņu viskozitāte ir atkarīga no temperatūras rajonā, kad tā pārsniedz šķidrās fāzes veidošanās temperatūru, kā arī no ķīmiskā sastāva. Viszemākās viskozitātes vērtības binārajās sistēmās $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ un $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ aptuveni atbilst to eitektiskajam sastāvam [1]. Zīm.3.6. parādīta dažādu Al_2O_3 piedevu ietekme uz CaF_2 kausējuma viskozitātē ESP procesā liela nozīme ir šķidru sārņu un šķidra pārkausējamā metāla blīvumu atšķirībai. Jo mazāka blīvumu atšķirība, jo mazāks šķidrā metāla pilienu beigu ātrums un ilgāks tā atrašanās laiks sārņu vannā – tātad efektīvāka mijiedarbība starp sārņiem un metālu. Liela blīvumu starpība veicina metāla daļiņas beigu ātruma palielināšanos un sārņu nodalīšanos no metāla. Šķidro sārņu blīvums atkarīgs gan no sastāva, gan no temperatūras. Dati par bināro sārņu sistēmu blīvuma atkarību no sastāva doti zīm.3.7 un zīm. 3..8 [7].



Zīm. 3. 6. CaF_2 kausējuma viskozitāte un tās izmaiņas atkarībā no Al_2O_3 satura [6].



Zīm. 3.7. Sistēmas $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ šķidro blīvums pie 1400°C :
1- eksperimentālā līkne;
2- aprēķinātā līkne.



Zīm. 3.8. Sistēmas $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ šķidro sārņu blīvums sārņu pie 1400°C :
1- eksperimentālā līkne;
2 - aprēķinātā līkne

Svarīgs ESP procesa parametrs ir arī sārņu un metāla siltumietilpība. No bināro sārņu komponentiem - CaF_2 ($T_{\text{kuš.}} = 1418^\circ\text{C}$), CaO ($T_{\text{kuš.}} = 2570^\circ\text{C}$), Al_2O_3 ($T_{\text{kuš.}} = 2044^\circ\text{C}$) tikai kalcija fluorīds kūst ESP procesa darba temperatūrā ($\sim 1700^\circ\text{C} - 1800^\circ\text{C}$). Ievadot oksīdu piedevas šķidrā CaF_2 , notiek to izšķīšana. Šā iemesla dēļ, sastādot procesa siltuma bilanci, slēptā kušanas siltuma vērtība tiek ņemta vērā tikai kalcija fluorīdam, bet oksīdiem aprēķinā jāiesaista to slēptais šķīšanas siltums.

Tādējādi, izvēloties sārņu sastāvu ESP procesam, jāzina sistēmas fāžu līdzsvars, jāņem vērā tādi komponentu raksturlielumi kā tvaika spiediens, elektrovadītspēja, īpatnējā siltumietilpība, slēptais kušanas un šķīšanas siltums, viskozitāte, blīvums.

Literatūra.

1. Duckworth W.E., Hoyle G. Electro-Slag Refining, Chapman and Hall LTD, London, 1969.
2. Plöckinger E. Electroslag Remelting – a Modern Tool in Metallurgy, The Hatfield Memorial Lectures, Vol. 3, Woodhead Publishing Limited, 2005.
3. Hara S., Hashimoto H., Ogino K. Electrical conductivity of molten slags for electro-slag remelting. Transactions ISIJ, vol.23, 1983, pp. 1053-1058.
4. Slag Atlas. Ed. By VDEh, Verlay Stahleisen GmbH, 1995, 616 p.
5. Атлас шлаков. Справ.изд., М., Металлургия, 1985, 208с., с.23.
6. Joshi S.V. The Thermal Characteristics of the Electroslag Remelting Process, Disseration, Indian Institute of Technology, Bombay, 1967.
7. Степанов В.В., Лопарев Б.Е. Автоматическая сварка, 1967, 2, стр. 39-21

Aktivitāte Nr.4. Zināšanu un tehnoloģijas pārnese

Pamatojoties uz eksperta piezīmēm tika veikta raksta S. Ivanov, D. Zablockis „A feasibility study for high- temperature titanium reduction from TiCl_4 using a magnesiothermic process” korekcija.

5. Secinājumi.

1. Praktiski pabeigts Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas tehnoloģijas prototipa tehniskais projekts.
2. Sagatavots un realizēts eksperiments ar kūstošu titāna elektrodu.
3. Veikta potenciāli izmantojamo kušņu un to īpašību analīze.
4. Veikti aksiāli simetriski aprēķini fizikālo procesu aprakstam reaktorā, izmantojot skaitliskās modelēšanas programmu Consol 5.0.

Problēmas. Arvien vēl Iepirkumi!

Plāns 5. etapam (orientējošs):

1. Aktivizēt iepirkumu procedūru.
2. Turpināt eksperimentus reaktora modelī.
3. Turpināt fizikālo procesu matemātisku aprakstu reaktorā.
4. Saskaņā ar Ti/TiAl eksperimentālās iekārtas tehnisko projektu uzsākt atsevišķu mezglu izgatavošanu.