

区熔提纯稀土金属棒温度分布计算及分析

云月厚*

(内蒙古大学 物理科学与技术学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要:根据区熔提纯稀土的理论模型,推导出了区熔提纯稀土金属棒的温度分布规律,分析了温度分布对熔体结晶速度,杂质迁移率的影响,结果表明,熔区附近温度分布呈二次曲线,与电流强度的平方成正比,与稀土棒半径成反比,并和激磁线圈与稀土棒半径之比密切相关,此结果可作为合理选取区熔提纯实验技术参数的依据。

关键词:区熔提纯;稀土棒;温度分布

中图分类号:TF114.31

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2018)04-0050-05

新材料制备技术中,由于电磁悬浮技术在制备高纯稀土时,可防止坍塌污染,能有效除去那些蒸汽压与稀土金属相同或相近的杂质元素,在高纯稀土金属制备和提纯研究领域,世界各国科学家曾做了许多工作^[1~8],文献[5]报道了将蒸馏级 Gd、Nd、Tb 经区域熔炼法提纯可获得纯度达 99.99% 的高纯 Gd、Nd、Tb 的实验结果,但迄今还未见到有关探讨电磁悬浮区熔提纯稀土金属熔区温度分布规律的理论文献。区熔提纯中,由多种元素组成的固熔体熔化后再结晶时,杂质(含量少的溶质)在晶体和熔体中的浓度是不相同的,有较明显的分凝现象,将熔区沿材料棒反复缓慢移动,就可以将杂质赶到材料棒的两端,达到提纯的目的^[13~15]。熔区及其附近的温度分布很难精确测量,但通过计算熔区附近温度分布,可确定对熔炉线圈结构设计、计算杂质在

液固界面的迁移率、熔区移动速度、扩散边界层厚度等参数^[5],合理选取区熔参数对提纯效果有直接影响。

1 电磁悬浮区熔产生焦耳热规律

根据文献[9],若激磁线圈半径为 a ,激磁电流强度有效值 I ,磁导率 μ ,圆电流激磁线圈产生磁矢势 A ,选柱坐标系 (r, φ, z) 有: $A_r = A_z = 0$:

$$A_\varphi = \frac{\mu}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{I a \cos\varphi d\varphi}{\sqrt{a^2 + r^2 + z^2 - 2az\cos\varphi}} = -\frac{\mu I}{16r} \sqrt{a^2 + r^2 + z^2} \ln \left[1 - \frac{4a^2 r^2}{(a^2 + r^2 + z^2)^2} \right] \quad (1)$$

若激磁电流圆频率 ω ,导体半径为 R ,磁矢势 $\tilde{A} = Ae^{i\omega t}$,磁感应强度 $\tilde{B} = Be^{i\omega t}$,电场强度 $\tilde{E} = Ee^{i\omega t}$,

收稿日期:2017-10-19

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2015MS0524)

作者简介:云月厚(1962-),男,内蒙古呼和浩特人,高级实验师,研究方向:稀土提纯技术及功能材料。

* 通讯联系人(E-mail:yunyuehou@163.com)

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201804007

$$\nabla \times \tilde{E} = -\frac{\partial \tilde{B}}{\partial t} = -\frac{\partial(\nabla \times \tilde{A})}{\partial t} = -\nabla \times \frac{\partial \tilde{A}}{\partial t} = -i\omega \nabla \times \tilde{A}$$

设涡旋场 E 产生感生电动势为 ε ,

$$\varepsilon = -\frac{d\psi_B}{dt} = -\iint_s B \cdot dS = -\frac{d}{dt} \iint_s \nabla \times A \cdot dS =$$

$$-\frac{d}{dt} \oint A \cdot dL = -2\pi\omega R A_\varphi$$

而 $\varepsilon = \oint E \cdot dL = 2\pi R E$, 即 $E = -\omega A_\varphi$

设导体电导率为 σ , 在电磁场空间的感生电动势, 由欧姆定律得由于趋肤效应, 在趋肤深度为 δ , 导体内 r 点处 $E = -\omega A_\varphi e^{-\frac{R-r}{\delta}}$, 因 δ 非常小, 只能在极薄的导体表面层产生感生电流。在此薄层内, A_φ 可视为常数, 所以导体表面层单位面积中实际流过的电流密度 J 为:

$$J = \int_0^R [-\sigma\omega A_\varphi e^{-\frac{R-r}{\delta}}] dr \approx \sigma\omega\delta A_\varphi$$

导体表面层单位时间单位面积中电磁感应产生焦耳热:

$$W = \sigma\omega^2\delta^2 A_\varphi^2 \quad (2)$$

2 电磁悬浮感应炉中导体温度分布

观察激磁线圈在 $z=0$ 平面, 高度为 z , 厚度为 dz 的材料薄片的温度为 $u(z)$, 如图 1 所示, 若材料棒半径 R , 扩散系数 D , 比热 c , 密度 ρ , 向周围环境散热系数 η , 环境温度 θ , 有:

薄片因吸热升温,

$$W_Q = c\rho\pi R^2 u_t dz \quad (3)$$

薄片上下两个界面导热,

$$W_D = D\pi R^2 u_{zz} dz \quad (4)$$

薄片向周围环境散热,

$$W_\eta = 2\eta\pi R(u - \theta) dz \quad (5)$$

薄片表面电磁感应产生焦耳热,

$$W_J = 2\pi R\sigma\omega^2\delta^2 A_\varphi^2 \quad (6)$$

根据热平衡原理, 在 dz 薄层中, 导热方程是:

$$W_Q = W_J - W_\eta - W_D \quad (7)$$

由于悬浮区熔提纯可近似为缓慢的准静态过程 $u_t = 0$ 。将式(1)~(6)代入式(7)并化简, 得:

$$u_{zz} + \frac{2\eta}{RD}u = \frac{2\eta Q}{RD} + \frac{2\sigma\delta^2\omega^2\mu^2 I^2}{16^2 DR^3}(a^2 + R^2 + z^2) \ln^2\left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2 + z^2)^2}\right] \quad (8)$$

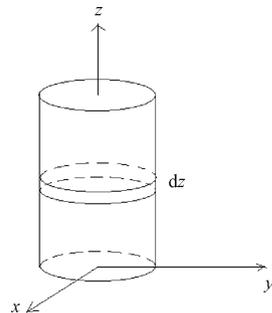


图 1 材料棒薄层示意图

Fig. 1 Diagram of the material rod thin layer

$$\text{将 } f(z) = (a^2 + R^2 + z^2) \ln^2\left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2 + z^2)^2}\right]$$

用麦克劳林公式展开, 其奇次项为 0:

$$f(z) = (a^2 + R^2) \ln^2\left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2}\right] + \left\{2\ln^2\left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2}\right] - \frac{32a^2 R^2}{(a^2 - R^2)^2}\right\} z^2 + \dots$$

略去高于 z^4 以上项后代入式(8), 得:

$$u_{zz} + \frac{2\eta}{RD}u = \frac{2\eta Q}{RD} + \frac{2\sigma\delta^2\omega^2\mu^2 I^2}{16^2 DR^3}(a^2 + R^2) \ln^2\left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2}\right] + \frac{2\sigma\delta^2\omega^2\mu^2 I^2}{16^2 DR^3} \left\{2\ln^2\left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2}\right] - \frac{32a^2 R^2}{(a^2 - R^2)^2}\right\} z^2 + \dots \quad (9)$$

引入简化符号 H, F, E, M 上式变为:

$$u_{zz} + Hu = F + E + Mz^2 \quad (10)$$

用参数变易法解此方程, 参见文献[10], 齐次方程 $u_{zz} + Hu = 0$ 的两个线性独立的特解是:

$$u_1 = \cos\sqrt{H}z, u_2 = \sin\sqrt{H}z,$$

$$\text{其 Wronskin 函数 } \begin{vmatrix} u_1 & u_2 \\ u'_1 & u'_2 \end{vmatrix} = \sqrt{H} \neq 0$$

方程(10)的通解是:

$$u = c_1 \cos \sqrt{H}z + c_2 \sin \sqrt{H}z + \frac{1}{\sqrt{H}} \int_0^z (F + E + Mz^2) \sin \sqrt{H}(z-t) dt = c_1 \cos \sqrt{H}z + c_2 \sin \sqrt{H}z + 2 \left(\frac{F+E}{H} - \frac{2M}{H^2} + \frac{M}{H} z^2 \right) \frac{\sin^2 \sqrt{H}z}{2} - \frac{2M}{H\sqrt{H}} z \sin \sqrt{H}z$$

为简化此表达式,具体观察实验参数:充氩气条件下,散热系数 $\eta \approx 2 \times 10^{-2} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$,材料棒半径 $R \approx 4 \times 10^{-3} \text{ m}$,扩散系数 $D \approx 1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{s}$,考虑 $H = \frac{2\eta}{RD} \approx 10^{-1}$,所以 $\sqrt{H}z$ 很小,可以利用 $\sin \sqrt{H}z \approx \sqrt{H}z$, $\cos \sqrt{H}z \approx 1$ 化简,并略去含 z^3 高次项:

$$u = c_1 + c_2 \sqrt{H}z + \frac{1}{2} \left(F + E - \frac{6M}{H} \right) z^2 \quad (11)$$

因为熔区宽度比材料棒长度小得多,可以认为对激磁线圈平面对称,材料棒的上下两部分之间没有热传导,有边界条件 $u_z|_{z=0} = 0$ 。一般稀土熔点在 $900 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,为简化计算,环境温度可以近似认为 $\theta \approx 0$ 。由于实验中在材料棒两端一般都要采取强制水冷,若材料棒冷却端距激磁线圈平面为 L ,则有边界条件 $u|_{z=L} = 0$,而 $\delta^2 = 2/\mu\delta\omega$,代入式(11)得:

$$c_1 = \frac{1}{2} (F + E - G \frac{M}{H}) L^2, c_2 = 0$$

$$u = \frac{2\omega\mu I^2}{16^2 DR^3} \left\{ (a^2 + R^2) \ln^2 \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] - \frac{3RD}{\eta} \ln^2 \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] + \frac{16a^2 R^3 D}{(a^2 - R^2)^2} \ln \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] (L^2 - z^2) \right\} \quad (12)$$

若在实验中区熔炉是真空环境,则薄片向周围环境散热可忽略时,方程(9)变为:

$$u_{zz} = \frac{2\sigma\delta^2\omega^2\mu^2 I^2}{16^2 DR^3} \left\{ (a^2 + R^2) \ln^2 \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] + \frac{2\sigma\delta^2\omega^2\mu^2 I^2}{16^2 DR^3} \left\{ 2 \ln^2 \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] - \frac{32a^2 R^2}{(a^2 - R^2)^2} \ln \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] \right\} z^2 \right.$$

是较简单的微分方程,进行类似处理可得:

$$u = \frac{2\omega\mu I^2}{16^2 DR^3} \left\{ (a^2 + R^2) \ln^2 \left[1 - \frac{4a^2 R^2}{(a^2 + R^2)^2} \right] (L^2 - z^2) \right\} \quad (13)$$

一般悬浮区熔钨参数^[11,12]:

$$\sigma \approx 10^8 / \Omega \cdot \text{m}, \omega \approx 2 \times 10^6 \text{ deg},$$

$$\mu = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}, I \approx 3 \times 10^2 \text{ A}, R = 4 \times 10^{-3} \text{ m},$$

$$\eta \approx 2 \times 10^6 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}, D \approx 10^2 \text{ m}^2/\text{s}$$

若激磁线圈半径 $a \in (0.004, 0.1]$; $z \in [0, 0.2]$ 代入上式可以得到熔区附近温度分布图,见图 2 所示。

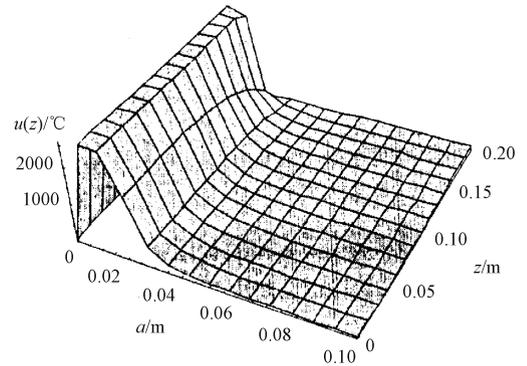


图 2 熔区附近温度分布曲线

Fig.2 The temperature distribution curve near the molten area

3 分析与讨论

观察导热方程,是做了两个假设,一是认为在同一 z 平面中温度相同,二是忽略了熔区内的电磁搅拌作用。因电磁搅拌作用仅存在于导体表面层,而环形流动会使熔区不稳产生飞溅,一般都要加绕抑制线圈减少电磁搅拌作用,所以导热方程的描写模型基本上符合实验情况。

由熔区附近温度分布曲线图 2 可知,当样品棒半径 R 一定,在激磁线圈半径 a 与 R 接近时,熔区变窄,其温度最高,在熔区附近 $u(z)$ 随 z 的变化平坦。随着 a 的增大, $u(z)$ 随 z 的变化呈下降趋势,当 a/R 大于 10 时,在相同条件下,熔区温度降低很多,且熔区明显变宽。利用计算得到的温度分布 $u(z)$

可以清楚求得温度梯度 $u_z(z)$, 代入过冷判据 [10] 得:

$$V \leq \frac{u_z D k}{m c_s (1 - k)} \quad (14)$$

式中, C_s 是杂质浓度, k 是有效分离系数, m 是材料质量, 区熔提纯是期望用较短时间, 较低消耗, 得到较纯产品, 熔区的移动速度对提纯效果影响很大, 由式(14)可以求得最佳熔区移动速度 v , 使其接近于熔体结晶速度, 从而取得最佳的提纯效果。

当样品棒初始浓度为 C_0 , 长度为 S , 熔区宽度为 l , 其平衡分离系数为 k_0 , d 为扩散厚度, 则一次区熔提纯后, 距始端 z 处的浓度为 $C_s(z)$, 据文献 [1] 得:

$$C_s(z) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kz/l)] \quad (15)$$

$$k = k_0 / [k_0 + (1 - k_0) \exp(-vd/D)] \quad (16)$$

经过多次区熔提纯后, 杂质达到极限分布浓度 $C(z)$:

$$C(z) = A e^{Bz} \quad (17)$$

式中 A 、 B 均为常量, 可由以下两式求得:

$$k = Bl / (e^{Bl} - 1) \quad (18)$$

$$A = C_0 BS / (e^{BS} - 1) \quad (19)$$

通过式(15)~(19), 可以推得熔区宽度, 样品棒长度, 熔区移动速度及区熔次数等工艺参数对杂质迁移率和最佳提纯效果的影响。

对于电磁悬浮提纯稀土需要根据稀土的种类、纯度及所含杂质类型来选择激磁电流大小、激磁线圈半径及熔区移动速度, 才能获得满意的效果。实验证明, 合理选取区熔提纯参数可以有效去除非稀土类金属杂质, 而对非金属类杂质如 C , Si , O 等也具有一定的效果。

4 结论

1. 电磁悬浮区熔提纯稀土金属, 熔区附近温度分布呈二次曲线, 与电流强度的平方成正比, 与稀土棒半径成反比, 并和激磁线圈与稀土棒半径之比密切相关。

2. 合理选取激磁电流大小、激磁线圈半径及熔区移动速度等区熔提纯参数, 可以有效去除非稀土

类金属杂质, 此理论计算结果可作为合理选取区熔提纯实验技术参数的依据。

参考文献:

- [1] 蒲凡, W G. 区域熔化 [M]. 刘民治译. 北京: 科学出版社, 1962. 24.
Pu F, W G. Zone Melting [M]. Liu M Z translation. Beijing: The Science Publishing Company, 1962. 24.
- [2] 钟晓燕, 陈佳圭. 空间电磁悬浮技术的发展状况 [J]. 物理, 1996, 25(9): 565-570.
Zhong X Y, Chen J G. The development of space electromagnetic suspension technology [J]. Physics, 1996, 25(9): 565-570.
- [3] 钟俊辉. 稀土金属高纯化技术 [J]. 稀土, 1992, 13(3): 44-48.
Zhong J H. High purification technology of rare earth metals [J]. Chinese Rare Earths, 1992, 13(3): 44-48.
- [4] 黄俊, 任清波, 许刚, 等. 金属钷区熔提纯过程中的溶质再分布优化 [J]. 物理化学学报, 2015, 31(B05): 69-74.
Huang J, Ren Q B, Xu G, et al. Numerical optimization of redistribution of solute in plutonium metal during zone refining [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2015, 31(B05): 69-74.
- [5] Fort D, Beaudy B J, Kag J. The ultrapurification of rare earth metals: gadolinium and neodymium [J]. Journal of the Less-common Metals, 1987, 134(1): 27-32.
- [6] Fort D, Jones D W. Zone refining of rare earth metals: lanthanum, cerium and gadolinium [J]. Journal of the Less-common Metals, 1998, 81: 273-292.
- [7] Jonlan R G. Electromassport in solid metal systems [J]. Contemp Phy, 1974, 15(4): 375-382.
- [8] Spim J A J, Bernadou M J S, Garcia A. Numerical modeling and optimization of zone refining [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298: 299-305.
- [9] 邵显康, 云月厚, 李国栋, 等. 用级数拟合法求圆电流磁场解析解 [J]. 大学物理, 2002, 21(3): 6-9.
Tai X K, Yun Y H, Li G D, et al. An analysis of magnetic field of circular loop using series fit method [J]. College Physics, 2002, 21(3): 6-9.
- [10] 黄正中. 高等数学 [M]. 北京: 人民教育出版社,

- 1978.306-307.
- Huang Z Z. Higher Mathematics [M]. Beijing: The People's Education Publishing Company, 1978. 306-307.
- [11] 李国栋,刘永林,刘明海.用区熔、电迁移和区熔-电迁移联合法提纯金属钨的研究[J].内蒙古大学学报 1997,28(6):786-790.
- Li G D, Liu Y L, Liu M H. Purification study of metal by zone refining, solid state electrotransport joint method [J].Acta Scientiarum Universitatis NeiMongol,1997,28(6):786-790.
- [12] 李国栋,云月厚,郇显康,等.悬浮区熔电迁移法提纯稀土金属的原理及机理[J].中国稀土学报,2002,23:162-165.
- Li G D, Yun Y H, Tai X K, et al. Principles and mechanisms of purifying rare metals by floating zone-electrotransport joint method [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths,2002,23:162-165.
- [13] 王红,张军,崔春娟,等.难熔金属单晶的电子束悬浮区熔定向凝固[J].材料工程,2008,(2):71-75.
- Wang H, Zhang J, Cui C J, et al. Directional solidification of monocrystal refractory metal with electron beam floating zone melting[J]. Journal of Materials Engineering,2008,(2):71-75.
- [14] 郝昕,孙慧斌,赵海歌,等.高纯锗多晶材料区熔速度优化的数值模拟[J].深圳大学学报(理工版),2016,33(3):248-253.
- Hao X, Sun H B, Zao H G, et al. Numerical simulation on optimization of zone melting speed of high-purity germanium polycrystalline materials [J].Journal of Shenzhen University (Science & Engineering),2016,33(3):248-253.
- [15] 王永清,李雷,周金香,等.电磁悬浮熔炼技术的发展及其在金属中气体分析领域的应用[J].冶金分析,2008,28(11):16-23.
- Wang Y Q, Li L, Zhou J X, et al. Development of electromagnetic levitation melting and its application in analysis of gases in metals [J]. Metallurgical Analysis,2008,28(11):16-23.

The Calculation and Analysis of Temperature Distribution in Zone Refining of Rare Earth Metal Bar

YUN Yue-hou

(School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: According to the theoretical model of zone refining of rare earth, temperature distribution of the rare earth rod was deduced and the effect of temperature distribution on the crystallizing velocity of the molten sample and the moving ratio of the impurity was analyzed. The result shows that the temperature distribution nearby the melting zone presents as quadratic curve, is directly proportional to the square of the current and inversely proportional to sample radius, and is related to the ratio of the stimulated magnetic coil radius to the sample radius. The result can be applied to guide the reasonable selection of the technological parameters in the zone refining experiment.

Key words: zone refining; rare earth bar; temperature distribution