

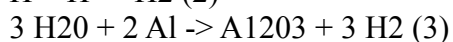
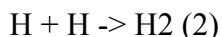
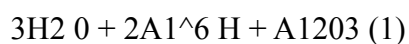
## Кинетика ультразвуковой дегазации алюминиевых расплавов

### Кратко

Ультразвуковая обработка показала себя как эффективное, дешевое и экологичное средство дегазации алюминиевых расплавов. Известно, что основной причиной для ультразвуковой дегазации является диффузия растворенного водорода к кавитационным пузырькам при помощи их собственной пульсации и последующее извлечение их из расплава. В данной статье рассматривается ультразвуковая дегазация литейного сплава Al-Si. Кинетика изучается путем взаимодействия образования пузырьков, перемешивание расплава акустическим течением и всплытие газовых пузырьков к поверхности расплава. Прямые измерения концентрации водорода в расплаве зондом Fosco ALSPEK-H используются наравне с тестом уменьшенного давления. Рассматривается возможность кратковременной обработки.

### Введение

Качество алюминиевых сплавов чувствительно к условиям плавки, колебаниям температуры и влажности окружающей среды [1-3]. Особое внимание уделяется водороду как загрязняющему газу, растворенному в алюминиевом расплаве. Это связано с тем, что уровень растворенного водорода может достигать 0.65 см<sup>3</sup>/100г в жидком алюминии при температуре чуть выше плавления, а при температуре чуть ниже, растворимость падает до 0.034 см<sup>3</sup>/100г[1]. В процессе затвердения эта разница заставляет избыточный водород осаждаться и запирает его между твердыми дендритами образуя пористость[1]. Газовая пористость в сочетании с усадочной пористостью отрицательно сказывается на механических свойствах конечного продукта, особенно на стойкости к трещинам, износостойкости и пластичности[4]. Более того, водород, который не успел осадиться и образовал перенасыщенный твердый раствор с алюминием, будет осаждаться при последующей обработке, например: гомогенизации, экструзии или горячем прокате образуя расслоения и вторичную пористость, что особенно вредно для тонкостенных изделий или критических поверхностей. Вот почему измерение и контроль водорода представляет промышленный интерес, и следовательно, необходимость контролировать уровни водорода для производства слитков, заготовок и отливок [3-5].



Основными источниками водорода являются: молекулярный водород в воздухе и воде, влага или пар в атмосфере. Последний реагирует с жидким алюминием на поверхности расплава и производит окись алюминия и водород через реакцию (1). Полученный атомарный водород растворяется в алюминии, и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осаждается на поверхности или диспергируется в жидкости. Водород, который не растворяется, или водород, который выделяется во время дегазации или кристаллизации, образует молекулярный водород (реакция 2). Водяной пар может вступать в реакцию с жидким Al, образуя молекулярный водород; Он будет растворяться в воздухе (реакция 3). Важно понимать, что растворимость водорода в жидком алюминии не является постоянной или фиксированной. Растворимость зависит от условий на границе раздела водородсодержащей среды (атмосфера или пузырь) и жидкого металла (на поверхности или внутри). Квазиравновесная растворимость существует для каждой комбинации и концентрации водорода в атмосфере (влажность), в расплаве (растворенный

водород) и давлении (давление воздуха и частичное давление водорода). Высокая концентрация водорода в расплаве, возникающая в результате предыдущих условий обработки, будет уменьшаться до квазиравновесной концентрации, отражающей фактически условия влажности-температуры. Это будет выглядеть как естественная дегазация. С другой стороны, расплав с малой концентрацией водорода, находящийся в таком же состоянии, приведет к газообразованию. В конечном итоге оба расплава будут иметь одинаковую квазиравновесную концентрацию водорода. Смещение равновесия приведет либо к дегазации, либо к повторному газообразованию. Эти «естественные» процессы происходят через диффузию водорода на границе предела газ / жидкость и довольно медленные, дегазация происходит быстрее, чем повторное газообразование [1,6].

Легирующие элементы могут влиять на концентрацию водорода в расплаве алюминия тремя способами [5]. Во-первых, некоторые элементы изменяют растворимость водорода в жидком алюминии, т.е. Mg и Li увеличивают растворимость, а Cu, Si и Fe уменьшают ее [7]. Растворимость водорода в твердом Al также может быть затронута. Во-вторых, некоторые элементы изменяют характер оксидного слоя на поверхности расплава, влияя на проницаемость оксидного слоя. Например, Mg изменяет состав поверхностного слоя от глинозема до шпинели, что увеличивает проницаемость, поскольку шпинелевая пленка менее непрерывная и сильная, чем оксид алюминия. В результате процессы дегазации и повторного газообразования ускоряются. Бериллий наоборот усиливает оксидную пленку и предотвращает повторное газообразование расплава. В-третьих, легирующий элемент может воздействовать на поверхностно-активное вещество и изменять межфазную энергию на поверхности пузырька, образующегося в расплаве во время дегазации. Таким образом, магний способствует образованию более крупных пузырьков, которые легче плавают на поверхности, поэтому ускоряется дегазация

Алюминиевые сплавы имеют различные типичные уровни содержания водорода: коммерчески чистый алюминий будет иметь от 0,2 до 0,3 куб.см / 100 г, сплавы Al-Si и Al-Cu сохраняют и поглотят больше водорода, чем чистый алюминий, от 0,4 до 0,5 куб.см / 100 г. В случае сплавов Al-Mg уровни водорода составляют 0,4-0,6 см<sup>3</sup> / 100 г; Эти сплавы могут забирать больше водорода, но в то же время высвобождают больше водорода. При заданной загрузке жидкого алюминия содержание водорода может быть уменьшено естественным путем до 0,1-0,2 куб.см / 100 г (дегазация), по прошествии времени (до 1 часа) и типичных условия (750 ° C, влажность 30%) [1,5].

Естественная дегазация нецелесообразна для промышленного применения, поэтому были предложены различные методы ускорения этого процесса. В настоящее время для алюминиевых сплавов применяются два типа методов дегазации: продувка газа (роторные и копьевые системы) и вакуумная дегазация. Хлорсодержащие газы, какими бы эффективными они ни были, были заменены инертными газами, главным образом Ar из-за экологических соображений [1, 3, 5, 8]. Пузырьки, образованные продуваемым газом, создают многочисленные интерфейсы, которые способствуют рекомбинации водорода в молекулярную форму и эвакуируют этот газообразный водород из расплава. По-видимому, основными параметрами процесса являются число и размер частиц наряду с вынужденной конвекцией [2, 3]. Вакуумная дегазация основана на пониженном давлении над поверхностью расплава, что должно привести к снижению квазиравновесной растворимости водорода и облегчить дегазацию. Кроме того, пониженное давление помогает в эвакуации пузырьков из расплава, ускоряя процесс естественной дегазации. Ультразвуковая дегазация была предложена довольно давно как экологически безопасное, надежное и эффективное средство дегазации расплава [9, 10].

## Ультразвуковая дегазация

Металлургическое применение ультразвука можно проследить вплоть до 1930-х годов, а в 1950-70-е годы были опубликованы значительные работы [9, 11, 12 и ссылки на них]. Интерес к ультразвуковой технологии активизировался в течение последнего десятилетия [8, 13-15]. Универсальность применения ультразвука включает в себя различные обработки и обработку жидкого металла, такие как очистка зерна, контроль сегрегации и дегазация.

Ультразвуковая обработка может быть использована для дегазации и для дополнения других методов дегазации расплава. Существуют различные точки зрения на механизм ультразвуковой дегазации. Капустина [6] считает, что колебание пузырька является важнейшей движущей силой дегазации. На стадии расширения пониженное давление внутри пузырька заставляет растворенный водород растворяться и рекомбинироваться с молекулами внутри пузырька. В фазе сжатия часть этого водорода вынуждена вернуться назад. Однако отношение площади поверхности к объему таково, что непрерывно колеблющийся пузырек действует как насос, в который всасывается в целом больше водорода. В этом механизме колебание пузыря, создаваемое ультразвуком, более важно, чем кавитация. Отметим, что Капустина [6] разработала и экспериментально подтвердила свои модели, используя воду, где микроскопические пузырьки являются вполне обычным естественным явлением. Капустина признает, что кавитация, создающая гораздо больше пузырьков и значительно меньших размеров, резко ускоряет процесс дегазации. Однако количество встречающихся в природе пузырьков в металлическом расплаве весьма незначительно, поэтому кавитация является существенной частью дегазации металлических расплавов. Г.И. Эскин сообщает, что водород может быть наиболее эффективно удален из сплавов на основе алюминия только тогда, когда ультразвуковая обработка сопровождается развитой кавитацией [9, 10, 16]. Развитая кавитация повышает эффективность ультразвуковой дегазации на 30-60% по сравнению с ультразвуковой обработкой при неразвитой кавитации и намного больше по сравнению с прекавитационной стадией [16]. В ультразвуковой обработке расплава кавитация может быть инициирована в жидкости путем введения определенного уровня энергии в расплав. Энергия связана с частотой и амплитудой ультразвуковых колебаний. Порог кавитации в типичных алюминиевых расплавах составляет от 0,55 до 0,85 МПа [10] и соответствует акустической мощности около 10 Вт и амплитудам колебаний выше 5 мкм или интенсивностью около 10 W / см<sup>2</sup> [10]. Ультразвуковая кавитация эффективно создает полости в жидкой фазе. Во время чередующихся периодов сжатия и разрежения (расширения) полость быстро превращается в пузырек, наполненный водородом, который диффундирует в него [9, 10].

Во время цикла сжатия-разрежения пульсирующие пузырьки продолжают абсорбировать водород, заставляя пузырьки расти больше. Часть пузырьков будет разрушаться (в периоды сжатия), создавая более мелкие пузырьки. Важной частью механизмов дегазации, предложенных Г.И. Эскин (1998) – является роль твердых включений, например окисла алюминия в расплаве. Поверхности малых включений оксида алюминия содержат некоторый молекулярный водород (0,002-0,003 куб.см / 100 г) [5]. Поэтому эти многочисленные включения действуют как очень эффективные ядра для кавитации, эффективно перемножая пузырьки на порядки величин. Это может быть достигнуто только в условиях кавитации. Свертывающиеся пузыри будут еще больше умножать это число. На следующем этапе пузыри будут расти, и плавать на поверхности, дегазируя расплав. Затем дегазация будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто условие квазиравновесия. Сообщается, что квазиравновесная концентрация водорода в расплаве алюминия составляет около 50% от растворимости, отражающей условия окружающей среды [10].

Эффективность ультразвуковой дегазации зависит от тех же основных явлений, что и в других способах дегазации: 1) перенос водорода из расплава в пузырьки, присутствующие в жидкости, 2) диффузия этого водорода через границу пузырь / жидкость и его рекомбинацию в молекулярный водород, и 3) удаление пузырьков водородом через поверхность расплава [17]. Однако кинетика ультразвуковой дегазации отличается от других методов, таких как дегазация с помощью продувания Ar. Эффективность дегазации методом продува определяется способностью введенных пузырьков перетаскивать водород, а так же зависит от времени воздействия, размеров и количества пузырьков, расхода инертного газа и характеристик растворенного водорода. Создание пузырьков путем кавитации в растворенном газе, по сравнению с продувом, дает ультразвуковой обработке преимущество во многих промышленных применениях.

### **Повторное газообразование.**

В большинстве экспериментов и промышленной практике, процесс дегазации выполняется до тех пор, пока не будет достигнута требуемая концентрация водорода (обычно около 0,1 см<sup>3</sup> / 100 г). После этого расплав отливают. Известно, что при дегазации больших объемов требуется некоторое время для завершения процесса дегазации, позволяющее пузырькам всплыть на поверхность. Процесс повторного газообразования и то, что может случиться с дегазированным расплавом после окончания процесса дегазации, гораздо менее изучен. Повторное газообразование регистрируется редко, но есть данные, что это обычное явление. Прежде всего, общие понятия равновесия газ / жидкость свидетельствуют об обоих процессах, то есть дегазация и повторное газообразования, происходят одновременно с окончательным восстановлением метастабильного равновесия, отражающего условия окружающей среды и процесса. Экспериментальное повторное газообразование наблюдалось после окончания «продувной дегазации» с помощью Ar, где виновником являлась влажность окружающей среды [3, 18]. Явление повторного газообразования, по-видимому, наблюдалось также после ультразвуковой дегазации, при этом результаты либо усекались, либо аппроксимировались линией.

В этой статье приводятся результаты ультразвуковой дегазации путем кратковременной обработки, а также повторное газообразование при хранении расплава после окончания дегазации.

### **Экспериментальная процедура.**

Для этой серии экспериментов использовались два промышленных алюминиевых сплава: А356 (Al-7% Si-0,3% Mg) и А380 (Al-9% Si- 3,5% Cu-0,8% Fe). Загрузки в 4 и 6 кг плавил в графитовых тиглях в электрической печи с температурой плавления  $720 \pm 5$  °С. Ультразвуковое оборудование состояло из 5 кВт генератора и магнитострикционного преобразователя с водяным охлаждением 5 кВт (**РЭЛТЕК**, Россия). Волновод состоял из Ti концентратора и наконечника из Nb, настроенного на частоту преобразователя (17,5 кГц). Обработку ультразвуком проводили путем погружения наконечника Nb (Волновода) в расплав на глубину приблизительно 10 мм. Наконечник предварительно нагревали и параллельно следили за температурой расплава в процессе применения. Окружающая среда (атмосфера) не контролировалась. Ультразвуковая обработка была применена в течение определенных периодов времени, то есть 0,25, 0,5, 1 и 2 мин. Входная мощность генератора поддерживалась на уровне 4 кВт с соответствующей амплитудой на наконечнике Nb 20 мкм. Амплитуда нулевого пика была измерена бесконтактным виброметром (БГУИР, Белоруссия) на воздухе. Принципиальная схема экспериментов показана на рисунке 1. Для измерения

эффекта дегазации исходное содержание водорода в загрузке алюминиевого сплава было измеренно при данной температуре. После обработки, в печи поддерживался заряд в течение 80 минут, а измерения концентрации водорода проводились в определенные моменты времени. Использовались две методики измерений, то есть анализатор ALSPEK-H (Foseco) для прямых измерений и испытание с пониженным давлением (RPT, 3VT MK GmbH) для индекса плотности. Точность измерения водорода составляла  $\pm 0,02$  см<sup>3</sup> / 100 г или 3% от концентрации водорода [19].

*Рисунок 1. Схема эксперимента, показывающая компоновку и компоненты установки.*

Информация об относительной влажности (RH) в день эксперимента была взята из метеорологических сводок [20] и затем преобразована в концентрацию водорода (H) в воздухе с использованием следующей формулы, вычисленной по данным [3]:

$$H (\text{см}^3/100 \text{ г}) = 0,17772RH (\%) + 0,0394.$$

Предельная растворимость водорода (S, см<sup>3</sup> / 100 г) в жидком сплаве была рассчитана следующим образом [21]

$$\lg S = -3050 / T (\text{K}) + 2,94.$$

## Результаты и обсуждение

Корреляционная формула между измерениями ALSPEK-H и индексами плотности RPT позволяет сравнить полученные показания и представить их на одном и том же графике в куб.см / 100 г (как единица измерения). На рисунке 2 показаны кривые для данных, полученных с ALSPEK-H (обозначенные как AL) и RPT (линия DI) с той же самой загрузкой. Оба показания были взяты одновременно, но с разных позиций в тигле. Образцы RPT были получены из жидкости вблизи поверхности, а измерения ALSPEK-H - на 150 мм глубже. На рис.2 также показаны результаты дегазации при загрузке 4 кг (сплав А380) после 2 минутной ультразвуковой стимуляции с использованием амплитуды 4 кВт и 20 мкм и при температуре 720 ° С. Как можно видеть на рисунке 2, измерения водорода по обеим методикам показывают одну и ту же кинетику. Сдвиг в показаниях можно объяснить изменением уровней водорода из-за позиционирования показаний, причем верхние поверхности расплава демонстрируют более существенное повторное газообразование. На этом же рисунке пунктирная линия дает уровень равновесия водорода (0,079 см<sup>3</sup> / 100 г), а цепочная - уровень стабилизации (квазиравновесия) из-за влажности в воздухе (0,098 см<sup>3</sup> / 100 г) в день эксперимента [20]. Можно заметить, что ультразвуковая дегазация может снизить концентрацию водорода до равновесного уровня растворимости ([H] e), но после 60 минут уровень повторного газообразования водорода приближается к пределу квазиравновесия для условий окружающей среды (S). Важно отметить, что результаты, полученные в разные дни, нельзя сравнивать напрямую; Начальная концентрация водорода, а также квазиравновесный предел отличаются и должны быть приняты во внимание.

*Рисунок 2. Измерения уровня водорода после 2-минутной дегазации (ультразвуковая обработка останавливается через 2 мин), значения, пересчитанные по индексам плотности с помощью RPT (DI) и измеренные с помощью ALSPEKH (AL). Для справки на графике показаны линии уровня стабилизации (S) и равновесия водорода ([H] e).*

Результаты различных коротких периодов дегазации (время менее 1 минуты) в 4-килограммовых загрузках сплавов А380 приведены на рисунке 3. Имеется значительное различие в восстановительном поведении. Полученные значения водорода были близки к уровню стабилизации (см. Рис. 3). В случае 1-минутной дегазации, очевидно, что повторное газообразование происходит с приближением к пределу квазиравновесия (0.11 cc / 100g при 16 ° C 82% RH [20]) после 20-30 минутного воздействия. В случае более короткого времени дегазации эффективность была меньше, а уровень водорода не достигал квазиравновесных значений, следовательно, повторное газообразование не проводилось.

*Рисунок 3. Графики быстрой дегазации для различных периодов обработки 4 кг расплава А380. Метастабильное поведение для 0,5 и 0,25 и эффект повторного газообразования при 1-минутной обработке (при данных условиях).*

Сравнение влияния ультразвуковой дегазации на различные объемы отображены на рисунке 4 (а). Ультразвуковая стимуляция применяли в течение 2 минут для 4 и 6 кг загрузки сплава А356 при тех же условиях окружающей среды. Предел квазиравновесия планировался на уровне 0,17 см<sup>3</sup>/100 г в день экспериментов (76% относительной влажности при 20 ° C [20]). Дегазация 4 кг была более эффективной, и были получены значения значительно ниже, чем предполагаемый квазиравновесный уровень, с последующим повторным газообразованием после примерно 40 мин. При загрузке в 6 кг дегазация была менее эффективной, а повторное газообразование менее значительным. В данном исследовании мы не рассматривали эффект площади поверхности / объема, который важен для кинетики дегазации и повторного газообразования [17]. На рисунке 4 (б) сравнивается кинетика дегазации для двух сплавов, обработанных в тех же условиях. Эффективность дегазации обоих сплавов составила более 50%. Однако сплав А380 не показал повторного газообразования, в то время как сплавы А356 продемонстрировали повторную адсорбцию водорода. Это различие, вероятно, связано с влиянием Mg на растворимость водорода, как это обсуждалось во введении. Однако для простоты мы считаем, что квазиравновесный уровень в основном определяется равновесием паров водорода-алюминия, и потом значение S одинаково для разных сплавов в тех же условиях. В этом наборе экспериментов загрузка А380 не достигла квазиравновесного предела и, следовательно, не показала повторного газообразования. В то время как загрузка А356 была дегазирована до уровня ниже квазиравновесного предела и явно показала повторное газообразование.

Рисунок 4. Уровни водорода а) ультразвуковая дегазация загрузки А356, но с низменным объемом и б) загрузки А356 и А380 после той же ультразвуковой дегазации и условий окружающей среды.

Полученные результаты, а также механизмы дегазации, предложенные в литературе (см. Введение), позволяют предложить следующую интерпретацию явления повторного газообразования после окончания ультразвуковой дегазации. Существует несколько уровней водорода, которые могут быть достигнуты в расплаве алюминия, как показано на рисунке 5. Для расплава в состоянии покоя, подверженному влиянию окружающей среды в течение достаточного времени, всегда существует квазиравновесный водородный уровень, который отражает баланс между потоками водорода наружу (Дегазация) и внутрь (повторное газообразование) расплава. Этот уровень связан с условиями окружающей среды (влажность, температура, точка росы, давление и т. Д.). Если достигнутый уровень дегазации выше этого квазиравновесного уровня, концентрация водорода будет оставаться стабильной в течение некоторого периода времени или даже может уменьшиться к квазиравновесному пределу. Это показано как частичная дегазация на рисунке 5. Когда уровень дегазации

достигнет уровня ниже этой квазиравновесной концентрации при учете достаточного количества времени, после окончания дегазации, будет иметь место эффект повторного газообразования (квазиравновесие на рис. 5)

*Рисунок 5. Иллюстрация квазиравновесных и равновесных уровней, которые контролируют дегазацию алюминиевых сплавов.*

Причина снижения концентрации водорода ниже квазиравновесного уровня заключается в характере кавитационной дегазации, при низком давлении внутри пульсирующих пузырьков, во время фазы разрежения колебаний, резко меняют окружающее равновесие и вытесняют водород из расплава. В этом случае дегазация может перейти в «кавитационное квазиравновесие». Теоретическим пределом для этого является предельная растворимость водорода в жидком алюминии,  $([H]_{\text{e}})$  при нормальном атмосферном давлении и нулевой влажности (показанная как равновесный предел на рисунке 5). Когда дегазация прекращается, и все пузырьки либо всплывают на поверхность, либо растворяются в расплаве, происходит повторное газообразование до уровня квазиравновесия. Скорость этого повторного газообразования будет функцией от разницы между достигнутой концентрацией водорода и квазиравновесным значением, площадью поверхности / соотношением объемов и количеством оксидных включений внутри расплава. Первый параметр стимулирует процесс. Второй определяет интерфейс, через который водород проникает в расплав. Третий фактор помогает удерживать водород в расплаве за счет его адсорбции на поверхность оксидных частиц [10]. Процесс повторного газообразования занимает больше времени, чем дегазация, что хорошо согласуется с данными исследований [1,6].

#### **Выводы.**

Кинетика ультразвуковой кавитационной дегазации и повторного газообразования в расплаве после окончания процесса дегазации была изучена с использованием двух типичных литейных сплавов. Показано, что дегазация с эффективностью около 50% может быть достигнута в течение 1-2 минут обработки. Впервые экспериментально продемонстрировано и проанализировано повторное газообразование в алюминиевом расплаве после ультразвуковой дегазации. Повторное газообразование происходит только в том случае, когда концентрация водорода, достигаемая при ультразвуковой дегазации, уменьшается ниже предела квазиравновесия, отражающего условия окружающей среды. Дальнейшие исследования этого явления требуют при изменения интенсивности ультразвука, температуры расплава и давления над расплавом.